N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO - 12583

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

pour obtenir

le titre de DOCTEUR INGENIEUR

par

Alain GIRAUD

Ingénieur E.N.S.C.T.

ETUDE D'ALLIAGES PULVERULENTS FER-CHROME ET DE LEUR ELABORATION A PARTIR DE PSEUDO-AMALGAMES

soutenue le 4 juin 1976

devant la Commission d'Examen

MM. J. TALBOT Président

A. MICHEL Examinateur

P. DUGLEUX Examinateur

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO - 12583

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

pour obtenir

le titre de DOCTEUR INGENIEUR

par

Alain GIRAUD

Ingénieur E.N.S.C.T.

ETUDE D'ALLIAGES PULVERULENTS FER-CHROME ET DE LEUR ELABORATION A PARTIR DE PSEUDO-AMALGAMES

soutenue le 4 juin 1976

devant la Commission d'Examen

MM. J. TALBOT Président

A. MICHEL Examinateur

P. DUGLEUX Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ces recherches ont été poursuivies au Centre de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, dirigé par Monsieur le Professeur André BOULLE, à qui je tiens à exprimer ma profonde et respectueuse gratitude.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Pierre DUGLEUX, Maître de Recherche au CNRS, pour le profond dévouement qu'il m'a témoigné tout au long de ce travail, pour ses conseils, ses critiques et son étroite collaboration.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur J. TALBOT, Directeur adjoint de l'E.N.S.C.P., qui a accepté de présider le jury de ma thèse, et à Monsieur A. MICHEL, Directeur du CECM de Vitry, pour sa participation au jury.

Monsieur CAPITANT, Chef de l'Intercentre d'Electronique de l'ENSMP a eu la gentillesse de m'apporter son aide précieuse en matière d'analyse thermomagnétique ; je lui en suis vivement reconnaissant.

Monsieur HATTERER, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, m'a indiqué une partie de la bibliographie ; je l'en remercie sincèrement.

J'exprime ma reconnaissance à la Direction de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines qui m'a permis de mener à bien ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur J. WATIN, Secrétaire Général de Minemet Recherche pour son aide efficace en matière de bibliographie.

Que la Société Minemet Recherche, notamment Monsieur GANDON et Monsieur BLANQUET, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour sa collaboration aimable.

Enfin j'adresse un vif remerciement à tout le personnel du laboratoire dont j'ai apprécié la sympathie et l'esprit d'équipe.

T A B L E

pages

I - INTRODUCTION 1

1) But de l'étude

2) Plan de l'ouvrage

II - AMALGAMES ET PSEUDO-AMALGAMES - Mise au point bibliographique 3

1 - Méthodes de préparation 3

a) Réaction d'échange de phases

b) Brassage d'amalgames

c) Electrolyse directe

2 - Propriétés et classification 5

3 - Influence de la structure et du traitement du pseudo-amalgame sur la morphologie de l'alliage 7

4 - Réactivité des amalgames et pseudo-amalgames 8

a) Potentiel électrochimique

b) Action des solutions acides ou oxydantes

c) Action des gaz

III - ETUDE CRITIQUE DES DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES 11

1 - Hétérogénéité des pseudo-amalgames 11

2 - Présence de mercure dans l'alliage final 12

3 - Potentiel électrochimique d'un amalgame 12

4 - Condition initiale de formation d'alliage 14

IV - PREPARATION DES PSEUDO-AMALGAMES PAR ELECTROLYSE - MECANISMES REACTIONNELS 15

1 - Choix de la méthode et des constituants de l'alliage - Justification - 15

2 - Choix de l'électrolyte 17

3 - Processus réactionnel 19

4 - Justification expérimentale 21

5 - Conditions d'électrolyse 23

6 - Rendement faradique 25

7 - Influence de la concentration des métaux dans le mercure 29

8 - Conclusion 29

V - FORMATION DE L'ALLIAGE 31

VI - ETUDE DES ALLIAGES FER CHROME OBTENUS 34

1 - Analyse thermomagnétique 34

2 - Analyse radiocristallographique 35

3 - Analyse granulométrique 40

Détermination de la surface spécifique

Observation au microscope électronique à balayage

4 - Analyse dilatométrique 44

Le retrait

Le seuil de frittage

Le gonflement

VII - CONCLUSION 57

Bibliographie

I - INTRODUCTION

1 - But de l'étude

Nous avons entrepris ce travail dans le but d'étudier une méthode originale de préparation d'alliages pulvérulents de fer et de chrome à basse température par voie chimique.

D'une manière générale, on peut envisager deux sortes de méthodes d'obtention de poudres : d'une part celles qui font appel à la métallurgie classique (pulvérisation du métal fondu, broyage du métal massif), d'autre part celles qui font intervenir des réactions chimiques.

S'il est vrai que les alliages pulvérulents présentent un intérêt certain par rapport aux alliages massifs dans le cadre d'applications précises, il est tout aussi vrai que les poudres préparées par voie chimique sont parfois préférables aux poudres préparées différemment. Ceci d'abord parce que la température mise en jeu est relativement basse, ensuite parce que leurs propriétés physiques, chimiques et catalytiques sont elles-mêmes différentes.

Parmi les méthodes à dominante chimique, nous évoquerons pour mémoire les principales :

- Décomposition en atmosphère réductrice de solutions solides : oxydes métalliques ou sels mixtes (carboxylates), méthode qui a fait l'objet de plusieurs études au laboratoire.
- Réduction en autoclave de sels organiques.
- Décomposition de métaux carbonyles.
- Réduction électrolytique en phase solide.
- "Voie amalgame" dont nous nous proposons d'étudier l'une des variantes au cours de ce travail.

D'une manière générale, ce procédé consite à électrolyser une solution contenant (le ou) les métaux sous forme ionique avec une cathode de mercure. Les constituants de l'alliage se déposent alors à l'état d'oxydation zéro au sein du mercure ; la cathode ainsi chargée en fer et chrome constitue le "pseudo-amalgame" qui est distillé, dans une deuxième phase, afin d'éliminer le mercure et de recueillir l'alliage.

2 - Plan de l'ouvrage .

Nous avons distingué quatre parties dont nous nous proposons de présenter le contenu.

Il nous a paru nécessaire de commencer par une solide mise au point bibliographique, ceci afin de rendre le lecteur familier avec un sujet probablement mal connu de lui car peu étudié jusqu'à présent, de lui éviter une éventuelle prospection bibliographique d'autant plus fastidieuse que la quasi totalité des auteurs qui ont travaillé dans ce domaine se sont exprimés en langue germanique et enfin de l'informer de l'état actuel des connaissances en matière d'élaboration et de traitement des "pseudo - amalgames", sur le plan théorique et sur le plan expérimental.

A cet exposé doit succéder naturellement un examen critique des interprétations qu'offre la bibliographie, dont le but est de les confirmer ou de les infirmer selon les cas, voire d'adopter une terminologie homogène, en faisant appel par anticipation, quand c'est nécessaire, aux résultats de notre propre étude.

Nous abordons ensuite la partie expérimentale de notre travail à travers laquelle nous avons rencontré d'énormes difficultés, tant au niveau de la mise en oeuvre de la méthode appliquée au cas particulier des alliages fer-chrome, en partie dues à la grande oxydabilité du "pseudo-amalgame", qu'au niveau de l'analyse de l'alliage final.

Nous terminons en exposant les résultats de notre travail : nous discutons notamment de la validité de la méthode, de l'intérêt et des inconvénients qu'elle présente, des caractéristiques des alliages ainsi préparés, ainsi que des perspectives d'étude dans le domaine considéré et d'extension à des domaines voisins.

II - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

AMALGAMES ET PSEUDO-AMALGAMES

1 - Méthode de préparation

Avant de poursuivre cette étude il convient de préciser ce que l'on entend par "amalgame" afin d'éviter toute ambiguïté. En effet s'il s'agit d'un domaine bien connu pour les métaux alcalins et dans une moindre mesure pour les alcalino-terreux, il n'en est pas de même pour la majeure partie des autres métaux.

En toute rigueur, un amalgame est un composé défini entre un métal et le mercure, associés par liaison chimique. Or les auteurs qui ont étudié cette "voie amalgame" donnent d'autres acceptions à ce terme : il peut s'agir pour eux d'une solution de métal ou encore d'une dissolution d'amalgame vrai dans le mercure. Nous utiliserons quant à nous ce terme dans son sens approprié, réservant celui de "pseudo-amalgame" à ses autres acceptions dérivées ou bien au cas de la dispersion de métal dans le mercure

Actuellement il existe trois méthodes pour fabriquer un amalgame ou un pseudo-amalgame (3), (4) :

- Cémentation ou réaction d'échange de phases.
- Brassage d'amalgames unimétalliques correspondant à chaque constituant de l'alliage.
- Electrolyse directe sur cathode de mercure.

Réaction d'échange de phases : (1), (2)

Dans ce procédé on réalise la substitution entre une solution contenant les sels des métaux composant l'alliage et l'amalgame ou le pseudo - amalgame d'un métal plus électropositif que chaque constituant de l'alliag

Cette méthode est limitée et ne s'applique qu'aux métaux dits solubles dans le mercure (c'est à dire dont la solubilité dans le mercure est au moins égale à 10^{-3} % en poids). Ce sont ceux qui appartiennent aux classes 1a et 1b que nous définissons plus bas, car c'est seulement dans ce cas que le potentiel du métal intervient sans être trop perturbé par celui du mercure, phénomène que nous détaillerons également plus loin. En outre,

signalons que la cinétique de la réaction d'échange de phases obéit aux lois de la substitution entre liquides non miscibles.

Brassage : (6)

Si l'on brasse ensemble des amalgames ou pseudoamalgames unimétalliques à la température ambiante, il se produit souvent des substitutions, sauf dans le cas où l'un des composants possède une solubilité dans le mercure d'au moins quelques dixièmes pour cent. Ainsi dans le cas du fer-chrome, il n'y a pas substitution à la température ambiante ; ce fait est attribué (6) à l'existence du composé défini $Ni\ Hg_4$.

Toutefois, on parvient à fabriquer rapidement des alliages de métaux presque ou totalement insolubles dans le mercure, en chauffant le mélange à une température égale ou supérieure à la température de dissociation de l'amalgame ou pseudo-amalgame binaire le plus stable.

Signalons enfin qu'il ne suffit pas d'amener les amalgames ou pseudo-amalgames binaires séparés à la température de dissociation, ils doivent, au préalable, avoir été brassés ensemble.

Electrolyse directe.

Ce procédé présente certains avantages dignes d'intérêt. Tout d'abord la pureté anionique de l'électrolyte importe peu puisqu'on ne sélectionne que les cations.(4).

Ensuite la surface de la cathode de mercure, qui est une cathode liquide, est renouvelée constamment, si bien qu'il n'y a pas formation d'éléments locaux, donc pas d'empoisonnement de la cellule à électrolyse, comme dans le cas des cathodes solides.(1)

De plus ce procédé est tout aussi applicable aux métaux peu solubles dans le mercure tels que le fer, le cobalt, le chrome (29), qu'aux métaux plus solubles.

Enfin on pourra déposer de préférence les métaux plus électropositifs en partant de solutions neutres ou alcalines.

Mais ce dernier point, avantageux lorsqu'on veut séparer des métaux, peut devenir gênant si l'on veut obtenir un alliage de composition définie car c'est le constituant le plus noble de la solution qui enrichit l'amalgame ou le pseudo-amalgame aux dépens du constituant le moins noble.(4). Toutefois, notons que pour obtenir la composition souhaitée de l'alliage,

deux méthodes sont envisageables :

- soit poursuivre l'électrolyse jusqu'à épuisement de l'électrolyte en métaux, ce qui peut durer très longtemps dans certains cas.
- soit introduire un dispositif de régénération permettant de maintenir constante la composition de l'électrolyte, donc constant également son pH. (4).

En effet, ces deuxfacteurs - le pH de l'électrolyte, et plus encore, les concentrations de départ (concentration globale en métaux dissous, et concentration partielle, c'est à dire proportion de chaque métal par rapport à l'ensemble des métaux, en poids ou en atome).- influencent directement la teneur de l'alliage final. Cette influence est d'autant plus marquée, dans le cas où l'on utilise un poste à régénération (4), que la densité de courant pendant l'électrolyse est élevée (de l'ordre de 0,1 A par cm^2).

Toujours dans cette hypothèse, notons pour fixer les idées que, pour une même durée d'électrolyse, il suffit de modifier le pH de 4 unités pour faire varier le rapport des deux constituants d'un alliage binaire de 1/9 à 3/2 (4). L'influence des concentrations partielles initiales est tout aussi spectaculaire. On peut la mettre en évidence en interrompant l'électrolyse au bout d'un temps constant sans épuiser l'électrolyte. C'est ainsi qu'après élimination du mercure par distillation, on peutobtenir des alliages correspondant à une gamme assez large de teneurs : toute la gamme pour l'alliage cuivre-nickel, zéro à environ 80 % de zinc dans l'alliage cuivre-zinc et zéro à 70 % de chrome dans l'alliage fer-chrome. Dans certains cas, les sulfates entres autres, il est pratiquement impossible de faire varier beaucoup le pH, ce qui limite considérablement l'étendue de variation des concentrations. Par contre, il est plus facile de modifier le pH dans le cas des chlorures (5).

2 - Propriétés des amalgames et pseudo-amalgames

On a constaté que les propriétés des amalgames ou pseudo-amalgames dépendent étroitement de la solubilité des métaux dans le mercure, elle-même étant vraisemblablement liée au point de fusion des métaux. C'est cette remarque qui justifie la classification suivante des métaux en quatre groupes ; proposée par HOHN (8) elle permet de rendre compte de la différence de comportement des métaux vis à vis du mercure. Cette classification s'appuie sur la juxtaposition de deux sortes de critères compatibles :

- la solubilité dans le mercure (1 et 2)
- la nature de la liaison avec le mercure (a et b).

1 - Métaux qui se dissolvent à température ambiante dans le mercure. Appartiennent à cette classe de métaux, ceux dont la solubilité dans le mercure dépasse 10^{-3} % en poids. Le potentiel normal du métal intervient dans celui de l'amalgame ou du pseudo-amalgame et celui-ci est alors capable d'entrer en réaction chimique.

2 - Métaux insolubles dans le mercure à la température ambiante. Leur solubilité dans le mercure est inférieure à 10^{-3} % en poids. Le potentiel normal du métal n'intervient pas dans celui de l'amalgame ou du pseudo-amalgame qui se comporte exactement comme le mercure du point de vue de la réaction chimique.

a - Métaux ne donnant avec le mercure aucune liaison chimique mais formant seulement des composés dont la chaleur de formation est très faible. La réactivité du ou des métaux formant le pseudo-amalgame n'est pas perturbée par la formation du pseudo-amalgame. D'ailleurs les pseudo-amalgames saturés en métaux ont pratiquement le même potentiel que les métaux purs.

b - Métaux formant avec le mercure des composés à liaison chimique. La vitesse de réaction des métaux amalgamés est inférieure à celle des métaux à l'état libre. Et le potentiel des amalgames saturés en métaux est alors plus élevé que celui des métaux purs.

Voici comment se répartissent les principaux métaux selon cette clasification :

- Groupe 1 a :
Argent, or, bismuth, cadmium, cuivre, plomb, étain, zinc.

- Groupe 1 b :
Baryum, calcium, césium, indium, potassium, lithium, magnésium, manganèse, sodium, rubidium, strontium, thallium.

- Groupe 2 a :
Aluminium, cobalt, chrome, fer, gallium, antimoine.

- Groupe 2 b :
Cerium, lanthane, néodyme, praséodyme, samarium, nickel, platine, thorium, titane, uranium, zirconium.

3 - Influence de la structure et du traitement du pseudo-amalgame sur la morphologie de l'alliage.

D'une manière générale, les trois méthodes décrites ci-dessus permettent d'obtenir des amalgames ou pseudo-amalgames d'une teneur maximale de 1 à 2 % en poids de métal et de consistance pâteuse ou visqueuse. Cette teneur étant relativement faible, un procédé a été proposé pour enrichir un amalgame ou pseudo-amalgame en métal. Il consiste à chauffer celui-ci au-dessus de 450°C sous pression pendant environ cinq minutes sans distiller le mercure. Il se produit alors un grossissement des grains du métal peu ou pas soluble dans l'amalgame ou le pseudo-amalgame. On filtre ensuite les grains et on obtient un amalgame ou pseudo-amalgame contenant de 25 à 50 % en poids de métal (3). Ainsi l'opération appliquée au fer pendant cinq minutes à 550°C conduit à une teneur de 32 % en partant de pseudo-amalgame à 0,3 % de fer.

Ce procédé met l'accent sur l'importance que revêt la dimension des grains dans le pseudo-amalgame. Celle-ci varie fortement selon qu'il a été vieilli artificiellement de façon rapide (méthode décrite ci-dessus) ou naturellement. A ce propos, une hypothèse a été avancée par MAYER et VOGT (7) selon laquelle il existerait deux sortes de particules au sein du pseudo-amalgame :

- les particules primaires comportant une orientation unique de cristaux,
- les particules secondaires, constituées d'agglomérats de particules primaires.

Si le pseudo-amalgame a subi un vieillissement rapide, il se produit simultanément un grossissement des particules primaires et secondaires qui aboutit finalement à une floculation. Le grossissement est rapide dans ce cas et rend les pseudoamalgames moins pâteux.

S'il est conservé à la température ambiante, les particules métalliques d'un diamètre primitif de deux à cinq microns, grossissent de façon homogène pour former des particules de quinze à vingt microns, au détriment des particules fines, lesquelles ne disparaissent pas totalement, même après plusieurs semaines.(9).

Lors de la distillation du mercure, le comportement de l'amalgame ou du pseudo-amalgame est, là aussi, très différent suivant les métaux qu'il contient (2), (10); (11), (12). Ainsi la distillation est facile pour les pseudo-amalgames des métaux peu solubles car, pour eux, la température de décomposition des composés métaux-mercure n'est que légèrement supérieure à la température d'ébullition du mercure.

Si le métal se trouve en suspension dans le mercure sans former de composé, on peut régler à volonté les caractéristiques de la poudre (2). En effet, d'une part la poudre est d'autant plus fine que l'évaporation du mercure est plus rapide ; d'autre part, une évaporation sous vide donne des poudres fines tandis qu'une évaporation sous pression donne des poudres grossières.

Si le métal forme un composé avec le mercure, la thermolyse de celui-ci n'a lieu qu'après évaporation du mercure libre pour donner une poudre d'autant plus fine que la pression et la température sont basses. Les poudres ainsi obtenues sont très réactives et peuvent trouver une application dans la catalyse en particulier dans les réactions de substitution (13); (14).

4 - Réactivité des amalgames et pseudo-amalgames.

Quelques aspects de la réactivité des amalgames et pseudo-amalgames ont été étudiés et méritent de retenir notre attention.

Ce sont :
- le potentiel
- le comportement en présence de solutions acides ou oxydantes
- l'action des gaz

a - Le potentiel électrochimique

Le potentiel de l'amalgame ou du pseudo-amalgame dépend :
- de la catégorie du métal contenu dans l'amalgame ou le pseudo-amalgame.
- de la concentration de ses ions dans la solution.
- de la concentration des autres constituants de l'alliage.

L'expression suivante, établie par G. JANGG (2), permet de calculer le potentiel des amalgames ou pseudo-amalgames dont la teneur minimum en métal dissous est de 10^{-4} % en atome.

$$E = Eo - \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_L \cdot a^{+}_{MA} \cdot (a^{+}_{Hg})^{y}}{a_{MA}}$$

où Eo , représente le potentiel normal du métal de l'amalgame ou du pseudo-amalgame ;

ΔG° , l'enthalpie libre de formation du composé métal-mercure ;

a_L , l'activité des ions métalliques en solution ;

y , le nombre de moles de mercure nécessaires à la formation du composé $Me - Hg_y$;

a_{MA} , l'activité du métal dissous dans le mercure ;

a^{+}_{MA} , l'activité du métal dissous dans le mercure à concentration de saturation ;

a^{+}_{Hg} , l'activité du mercure saturé en métal.

Précisons toutefois que les calculs pourraient être effectués en assimilant activité et concentration.

Si le métal donne un composé avec le mercure, le potentiel de l'amalgame saturé est plus élevé que celui du métal pur. Sinon, il reste inchangé. Dans le cas d'amalgames ou de pseudo-amalgames plurimétalliques, le potentiel est celui du métal le plus électro-positif dissous dans le mercure (15).

Il résulte de cela que les amalgames ou pseudo-amalgames apparaissent comme plus stables aux attaques chimiques que les métaux purs formant les amalgames ou pseudo-amalgames.

En ce qui concerne les métaux peu solubles dans le mercure, le potentiel ne permet pas de conclure. On peut attribuer leur meilleure stabilité à un effet d'écran : les particules non dissoutes sont mouillées par le mercure qui ralentit une éventuelle réaction.

b - Solutions acides ou oxydantes. (2)

Le comportement des métaux solubles dans Hg reste le même en face des solutions oxydantes et des acides non oxydants.

Dans les deux cas ils sont attaqués. Par contre les pseudo-amalgames des métaux peu solubles tels que le fer ne se décomposent pas sous l'action des acides non oxydants. Selon les auteurs, cette bonne résistance est favorisée par le fait qu'il n'y a pas formation d'éléments locaux à la surface du pseudo-amalgame. Mais sous l'action d'un oxydant, les petites particules en suspension dans le mercure ne sont plus mouillées et remontent à la surface du pseudo-amalgame où elles sont attaquées facilement. Il est nécessaire que les oxydants soient assez énergiques dans la plupart des cas.

c - Les Gaz (2)

Les amalgames ou pseudo-amalgames peuvent être considérés comme des réducteurs métalliques liquides, et en tant que tels, ils réagissent sur les gaz dès que le type de réduction permet un déplacement. C'est ainsi que le dioxyde de carbone réagit sur l'amalgame de strontium pour donner l'oxalate correspondant.

L'oxygène, le chlore et le dioxyde d'azote peuvent réagir sur tous les amalgames (16), (17), (18), (27), (28).

Prenons l'exemple de l'oxygène : par brassage on forme d'abord les oxydes les plus pauvres en oxygène. Puis l'oxydation complémentaire se produit quand la totalité du métal a déjà été transformée en oxyde le moins élevé qui soit stable. Quand tout le métal est oxydé, le mercure est oxydé à son tour, mais plus lentement.

Les auteurs que nous avons cités admettent que les amalgames ou pseudo-amalgames sont moins réactifs que les métaux purs, ce qui permettrait de les manipuler facilement donc militerait en faveur de ce procédé. Pourtant certains cas échappent à cette règle, notamment celui qui à fait l'objet de notre étude.

D'autre part, la diversité des paramètres intervenant surtout dans la préparation de l'amalgame ou du pseudo-amalgame mais aussi dans l'élimination du mercure, peut être considérée a priori comme un inconvénient majeur, mais se révèle en définitive être un avantage appréciable, car si le contrôle de ces paramètres est délicat et laborieux, il permet de préparer des alliages dont on peut faire varier à volonté les propriétés et la composition dans un large domaine.

III - ETUDE CRITIQUE DES DONNEES DE LA BIBLIOGRAPHIE

A partir de ces considérations générales sur la voie amalgame, et avant de considérer notre problème particulier, nous ferons quelques remarques qui s'imposent dès maintenant.

En effet, il ne faut pas perdre de vue le fait que les interprétations générales, issues de la littérature, que nous avons données plus haut, ont été faites à partir de résultats établis sur des bases fragiles. Les études effectuées dans ce domaine sont encore peu nombreuses ; incomplètes et partielles, elles utilisent le plus souvent des exemples expérimentaux où les problèmes posés trouvent des solutions parfois discutables Si bien qu'elles ne permettent pas de contrôler le phénomène dans son ensemble au niveau des mécanismes.

C'est pourquoi nous souhaitons préciser quelques aspects sujets à caution :

- Nous avons constaté dans l'ensemble des publications un manque de rigueur en ce qui concerne la notion d'amalgame. Nous ne nous étendrons pas davantage là-dessus, ayant effectué une mise au point dès le début de cette étude. Néanmoins il nous paraît délicat de proposer des mécanismes théoriques, comme certains auteurs l'ont fait, étant entendu que tout modèle électrochimique ou thermodynamique suppose une connaissance approfondie du phénomène représenté.

1 - Hétérogénéité des pseudo amalgames.

Cette remarque est à rapprocher du fait que les moyens d'investigation dont on dispose pour étudier le comportement de l'amalgame ou pseudo amalgame pâteux sont extrêmement limités, essentiellement à cause de l'excès de mercure. Ceci rend inaccessible la valeur expérimentale de certaines grandeurs physiques en particulier parce que la phase considérée (le pseudoamalgame) n'est pas homogène et que, à notre connaissance, la forme sous laquelle se présentent les différents constituants, en particulier solides, a été insuffisamment étudiée.

2 - Présence de mercure dans l'alliage final.

Aucun auteur ne fait état d'une rétention de mercure, même faible, dans l'alliage final. Or l'expérience a montré qu'un traitement effectué en une seule étape, comme il est préconisé dans la littérature, ne suffit pas à éliminer le mercure en totalité.

3 - Potentiel électrochimique d'un amalgame.

Nous avons repris la démonstration de la formule permettant de calculer le potentiel électrochimique d'un amalgame, établie par JANGG et KIRCHMAYR (2) (30). Il faut supposer, comme nous le mentionnons par la suite, qu'existent en équilibre dans le pseudoamalgame les formes suivante

- mercure libre Hg
- métal libre Me
- métal ionisé Me^+
- composé métal-mercure $MeHg_y$.

Le pseudoamalgame est alors le siège des équilibres suivants :

$$Me \rightleftarrows Me^+ + e^- \qquad (1)$$

$$y\,Hg + Me^+ + e^- \rightleftarrows MeHg_y \qquad (2)$$

A l'équilibre (1), nous pouvons associer la constante K telle que :

$$K = \frac{a_L}{a_{MA}}$$

où a_L est l'activité des ions métalliques en solution,

a_{MA} l'activité du métal dissous dans le mercure.

L'activité de l'électron, a_{e^-}, est supposée égale à 1.

Lorsque le mercure est saturé en métal, nous pouvons écrire :

$$K = \frac{a_L^+}{a_{MA}^+}$$

où a_L^+ est l'activité des ions métalliques en solution saturée de métal,

a_{MA}^+, l'activité du métal dissous dans le mercure à concentration de saturation.

Donc $$K = \frac{a_L}{a_{MA}} = \frac{a_L^+}{a_{MA}^+} \quad \text{et}$$

$$a_L^+ = a_{MA}^+ \cdot \frac{a_L}{a_{MA}} \qquad (3)$$

L'enthalpie libre de formation du composé Me Hg_y (équilibre 2), lorsque le mercure est saturé en métal, s'écrit :

$$\Delta G = G^{sat}_{MeHg_y} - y\, G^{sat}_{Hg} - G^{sat}_{Me^+}$$

$$= G^{\circ}_{MeHg_y} + RT \ln a^{+}_{MeHg_y} - y\, G^{\circ}_{Hg} - y\, RT \ln a^{+}_{Hg} - G^{\circ}_{Me^+} - RT \ln a^{+}_{Me^+}$$

où $a^{+}_{MeHg_y}$ est l'activité du composé $MeHg_y$ quand le mercure est saturé en métal, et $a^{+}_{Me^+}$ est en fait a^{+}_{L} .

Or si l'on suppose que $MeHg_y$ précipite, $a^{+}_{MeHg_y} = 1$ et il vient :

$$\Delta G = \left(G^{\circ}_{MeHg_y} - y\, G^{\circ}_{Hg} - G^{\circ}_{Me^+} \right) - \left(y\, RT \ln a^{+}_{Hg} + RT \ln a^{+}_{L} \right)$$

$$G^{\circ}_{MeHg_Y} - y\, G^{\circ}_{Hg} - G^{\circ}_{Me^+} = \Delta G^{\circ}$$

Donc $\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln \left(a^{+}_{Hg} \right)^{y} . a^{+}_{L}$

Remplaçons a^{+}_{L} par sa valeur (3) :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln \frac{(a^{+}_{Hg})^{y} \cdot a^{+}_{MA} \cdot a_{L}}{a_{MA}}$$

Comme $\frac{\Delta G}{nF} = -\Delta E = -(E - Eo)$

$$E - Eo = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a^{+}_{Hg})^{y} \cdot a^{+}_{MA} \cdot a_{L}}{a_{MA}}$$

Ce qui est bien la formule de JANGG. Il résulte de ceci que la validité de cette formule suppose l'existence des équilibres (1) et (2) dans le pseudoamalgame, c'est à dire la coexistence de métal libre, de composé métal-mercure, et de métal ionisé dans le mercure ; si l'on peut raisonnablement admettre la présence des deux premières formes, celle du métal ionisé semble plus contestable. En tout cas, rien n'autorise à émettre une telle hypothèse.

4 - Condition initiale de formation d'alliage

Enfin d'après JANGG (1) et LIHL (19), l'obtention d'alliage est compromise dans le cas qui nous intéresse car ces auteurs ont posé à partir de leurs observations, une condition impérative selon laquelle il est nécessaire que l'un au moins des métaux formant l'alliage soit soluble dans le mercure. Cette condition n'est remplie ni par le fer, ni par le chrome, pourtant l'alliage a pu se former.

D'autres écarts entre notre travail et la littérature se révèleront peu à peu et contribueront à montrer que la "métallurgie des amalgames" est encore bien mal connue.

IV - PREPARATION DE L'AMALGAME PAR ELECTROLYSE - MECANISMES REACTIONNELS

1 - Choix de la méthode et des constituants de l'alliage - Justification.

Parmi les variantes de la "voie amalgame" (cf § II.1), nous avons fixé notre choix sur la dernière décrite, à savoir l'électrolyse directe. En effet cette méthode présente un champ d'applications relativement peu limité, notamment par les problèmes de solubilité des métaux dans le mercure.

Néanmoins si elle est plus délicate à mettre en oeuvre et fait intervenir un plus grand nombre de paramètres, nous nous efforcerons de considérer ces derniers non pas comme des contraintes mais plutôt de les exploiter comme des "degrés de liberté" dont la combinaison et le contrôl doivent permettre d'élargir le domaine d'utilisation.

Cette méthode est appliquée au couple fer-chrome pour plusieurs raisons.

a) En premier lieu, ce sont des métaux qui soulèvent la plupart des problèmes inhérents à cette technique et qui permettent donc de l'explore au mieux.

- Problème de solubilité :- ni le fer ni le chrome ne sont solubles dans le mercure. En effet la solubilité du chrome

n'atteint que :	$1,2 \times 10^{-10}$	atome pour cent à 18°C
soit	$0,3 \times 10^{-10}$	gramme pour cent (20),
et	$1,6 \times 10^{-6}$	atome pour cent à 30°C
soit	$0,4 \times 10^{-6}$	gramme pour cent (21) ;
celle du fer :	$5,4 \times 10^{-6}$	atome pour cent
soit	$1,5 . 10^{-6}$	gramme pour cent à 25°C (22).

DE WET et HAUL (22) donnent une expression empirique qui rend compte de l'évolution de la solubilité du fer en fonction de la température jusqu'à 700°C

$$\log m = -3{,}821 + 277{,}2\ T^{-1} + 3{,}614\ T^{-3}$$

où m représente le poids en grammes de fer pour 10^6 grammes de mercure, et T la température absolue. Nous donnons quelques valeurs de m dans le tableau ci-dessous :

t° C	25	100	200	300	400	500	600	700
m Fe dissous en g par T.de Hg	0,015	0,019	0,030	0,054	0,11	0,21	0,45	0,96

Pour le fer comme pour le chrome, nous utilisons quant à nous des concentrations bien supérieures aux valeurs de la solubilité ; d'autre part, à notre connaissance, la bibliographie ne signale pas l'existence "prouvée" d'amalgames de fer ou de chrome ; le produit obtenu à l'issue de l'électrolyse est donc un pseudoamalgame, c'est à dire ici, une dispersion de métal, (ou des deux métaux) dans le mercure, une infime partie seulement y étant dissoute. Ceci conduit à penser que ce ne sont pas les propriétés chimiques du mercure, mais bien ses propriétés physiques que nous exploitons.

- Problèmes relatifs à la réalisation et à la conduite de l'électrolyse, celle-ci fait intervenir un certain nombre de paramètres tels que le potentiel d'oxydo-réduction, le choix de la solution initiale, la formation de composés parasites, la concentration initiale des ions métalliques.

- Problèmes d'optimisation des conditions expérimentales d'électrolyse impliquant l'ajustement du pH de l'électrolyte, de la composition , de la densité de courant, du potentiel imposé et de la durée de l'électrolyse (épuisement de l'électrolyte ou durée limitée de l'électrolyse).

- Problèmes résultant de la grande oxydabilité du chrome, qui ont conditionné en partie le montage expérimental.

- Problèmes posés par l'élimination du mercure et faisant intervenir des paramètres tels que la température, la pression, l'atmosphère et le temps.

b) Ensuite ce sont des métaux dont il est difficile de préparer des alliages pulvérulents par les méthodes classiques de la métallurgie des poudres qui empruntent une démarche fondamentalement différente de la nôtre. En effet elles consistent à préparer dans un premier temps la poudre de chaque constituant de l'alliage qu'on obtient ensuite par diffusion intergranulaire. Or, on ne peut avoir du chrome pulvérulent sans que les grains ne soient recouverts d'un film d'oxyde Cr_2O_3 qui va, lors de la formation de l'alliage, constituer d'abord une barrière de diffusion et s'imbriquer ensuite dans le réseau allié, préférentiellement aux joints de grains. Il semble alors intéressant d'inverser le processus, c'est à dire d'obtenir des microdomaines métalliques mixtes à l'abri d'une oxydation éventuelle, avant même d'atteindre l'état pulvérulent. C'est ce que nous réalisons par la voie amalgame.

En outre le fer et le chrome occupent des positions proches dans la classification périodique des éléments ; ils ont une masse atomique et, surtout, une densité voisines ; de ce fait ils ont un comportement similaire au sein du mercure, ce qui favorise naturellement l'obtention d'une dispersion homogène de fer et de chrome dans celui-ci. D'autre part, et ceci est une conséquence de ce qui précède, ils ont un volume molaire voisin (pour Fe, $V_M = \frac{M}{\rho} = 7{,}16\ cm^3$; pour Cr, $V_M = 7{,}32\ cm^3$) et cristallisent dans le même système. Ils ont donc une forte tendance à syncristalliser d'après la loi de Kopp que Forestier a appliquée à l'étude de la miscibilité des oxydes Fe_2O_3 et Cr_2O_3 (23).

En revanche, ils ont des propriétés chimiques très différentes. Ceci n'est pas un inconvénient car la méthode fait surtout intervenir les propriétés physiques.

2 - Choix de l'électrolyte

Nous avons utilisé comme électrolyte une solution aqueuse préparée à partir de sulfate ferreux ($FeSO_4$, $7H_2O$) et de sulfate chromique $Cr_2(SO_4)_3$, $6H_2O$ dont nous avons contrôlé la teneur en eau d'hydratation par analyse thermogravimétrique. Le choix de ces produits est subordonné à plusieurs raisons ; nous avons en effet essayé les chlorures et les nitrates.

Dans le cas des chlorures, un pH acide est nécessaire pour éviter la formation de dérivés oxygénés du chlore tels que les hypochlorites, les chlorites, les chlorates et les perchlorates. Seule a lieu l'oxydation des chlorures en chlore gazeux selon la réaction anodique :

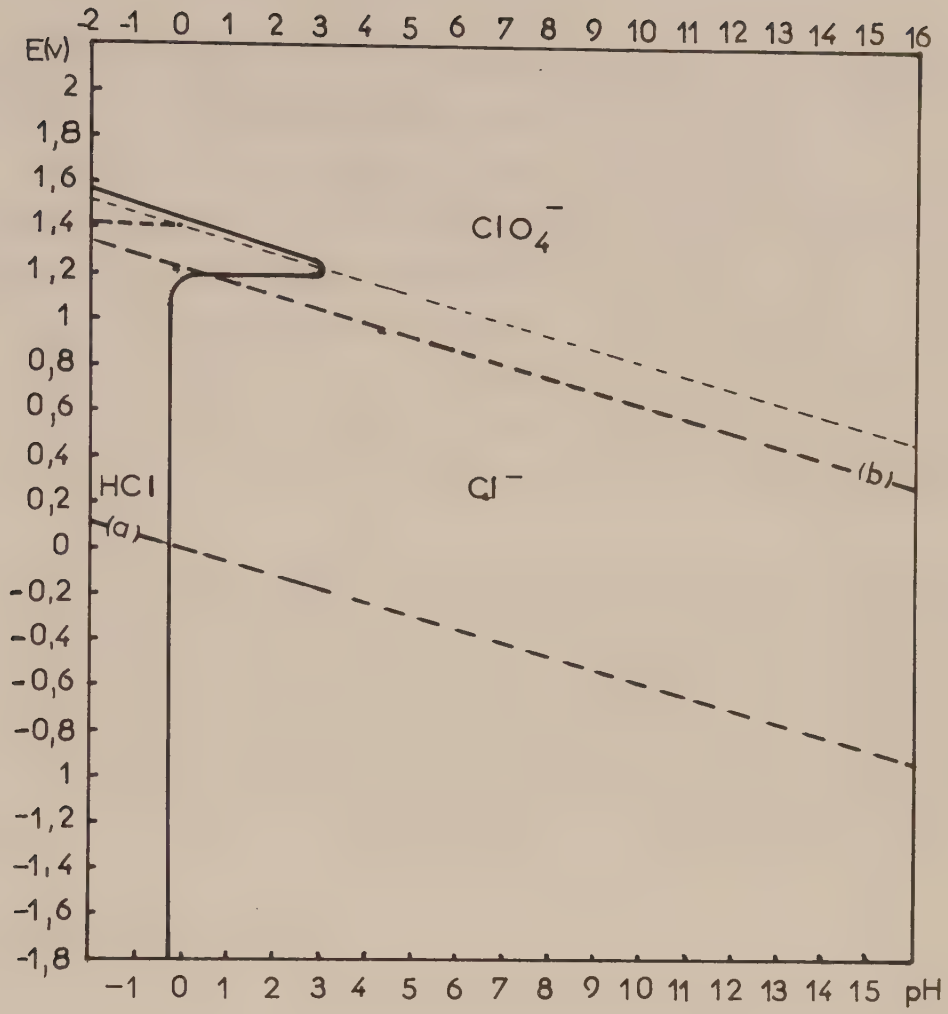


Diagramme d'équilibres tension-pH du système chlore-eau à 25°C

(a) : $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$

(b) : $2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$

FIGURE 1

$$2\ Cl^- \rightarrow \uparrow Cl_2 + 2e^-$$

Mais dans ces conditions, la cathode de mercure est attaquée par l'acide chlorhydrique ; les chlorures ne sont donc pas utilisables. (24) (fig.1)

Dans le cas des nitrates, le dépôt électrolytique est très rapidement interrompu à cause de la précipitation inévitable d'hydroxydes de fer ou de chrome. En effet si le milieu est initialement acide (pH = 1 à 2), le dépôt métallique a lieu sans précipitation d'hydroxydes, mais le pH tend à augmenter par suite de la réduction des nitrates en nitrites qui produit des ions (OH^-) jusqu'à atteindre la valeur du produit de solubilité de l'hydroxyde. Il y a alors précipitation d'hydroxydes et le métal ne se dépose plus à la cathode. (25) (fig. 2 et 3).

Nous avons donc choisi les sulfates : sulfate chromique $Cr_2 (SO_4)_3, 6H_2O$ car le degré d'oxydation + III du chrome est plus stable que le degré + II ; sulfate ferreux $FeSO_4, 7H_2O$ car le degré d'oxydation + II du fer est plus stable que le degré + III en milieu acide sulfurique (Ph = 1 à 2 en l'occurence), ce qui favorise également l'existence du sulfate chromique. En outre l'utilisation du sulfate ferreux permet d'éviter à la cathode la réduction de Fe^{III} en Fe^{II}.

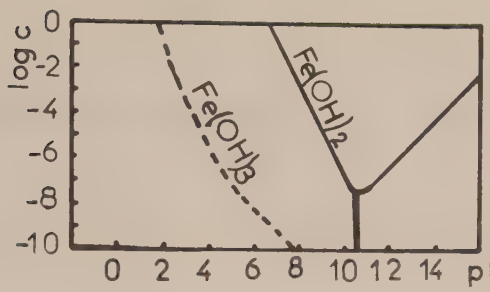
3 - Processus réactionnel.

L'électrolyte est le siège de nombreuses réactions dont nous ne retiendrons que celle qui déterminent le schéma réactionnel. Ce sont pour le chrome :

- A la cathode :
  - la réduction du chrome + III. $2\ Cr^{+++} + 6e^- \rightarrow 2\ Cr$
  - la réduction des ions sulfates en ions sulfites avec production d'ions OH^-. $3SO_4^= + 3H_2O + 6e^- \rightarrow 3SO_3^= + 6OH^-$
- A l'anode :
  - l'oxydation de l'eau avec production d'oxygène.

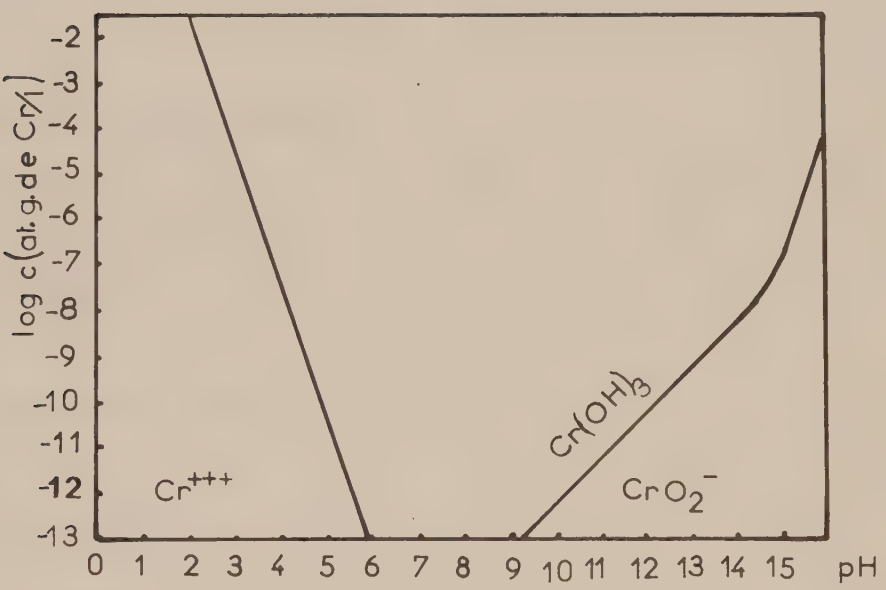
    $6H_2O \rightarrow 3O_2 + 12H^+ + 12e^-$
- Par diffusion :
  - la régénération des ions sulfates à partir des ions sulfites et de l'oxygène produit par la réaction anodique.

    $3SO_3^= + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow 3SO_4^=$



Influence du pH sur la solubilité de $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$

FIGURE 2



Influence du pH sur la solubilité du $Cr(OH)_3$
à 25°C.
En solutions non chlorurées.

FIGURE 3

N.B. La reproduction de ces deux figures (25) est strictement limitée au domaine envisagé dans le texte.

Ce qui donne globalement par combinaison de ces quatre réactions élémentaires :

- Sous forme ionique :

$$3SO_4^{=} + 2Cr^{+++} + 3H_2O \rightarrow 6H^+ + 3SO_4^{=} + 2\underset{\downarrow}{Cr} + \frac{3}{2} O_2$$

- Sous forme moléculaire :

$$Cr_2 (SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow 3H_2 SO_4 + 2\underset{\downarrow}{Cr} + \frac{3}{2} O_2$$

De la même manière pour le fer :

- Sous forme ionique :

$$SO_4^{=} + Fe^{++} + H_2O \rightarrow 2H^+ + SO_4^{=} + \underset{\downarrow}{Fe} + \frac{1}{2} O_2$$

- Sous forme moléculaire :

$$FeSO_4 + H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2SO_4 + \underset{\downarrow}{Fe}$$

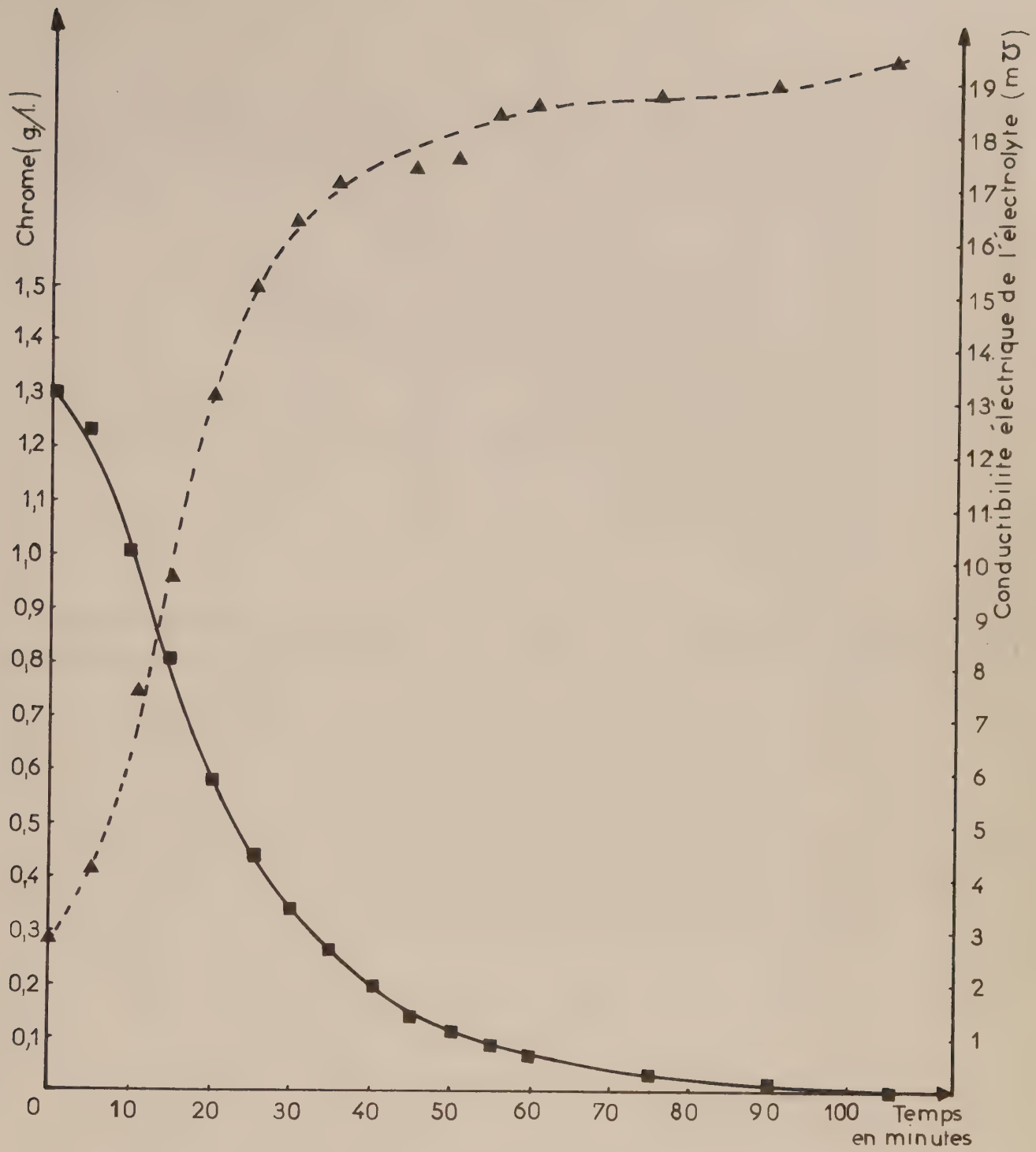
4 - Justification expérimentale.

Comme le montrent les réactions globales précédentes, l'électrolyse ainsi conduite revient à substituer les ions métalliques par des protons au fur et à mesure de leur disparition. Ceci doit avoir deux conséquences immédiates que nous avons naturellement pris soin de vérifier :

- le pH diminue légèrement au cours de l'électrolyse, ce qui ne la perturbe pas, bien au contraire. Quantitativement cette variation est de l'ordre d'une unité de pH, ce qui correspond à la production d'ions H^+ selon le mécanisme proposé.

- la conductibilité électrique de l'électrolyte augmente en fonction du temps au cours de l'électrolyse. Seules les formes Fe^{++}, Cr^{+++} et H^+ sont responsables des ces variations puisque les autres formes ont soit une concentration constante ($SO_4^{=}$ par exemple) et contribuent alors de façon invariable à la conductibilité, soit y interviennent pour une part négligable à cause d'une mobilité trop faible.

L'augmentation de la conductibilité (voir figure 4) traduit la substitution des ions métalliques par les protons. En effet la mobilité du proton (ou la conductivité équivalente à 25°C, grandeur qui traduit les mêmes effets et permet la comparaison ; voir tableau I) est bien supérieure à celle des ions



ELECTROLYSE DE $Cr_2(SO_4)_3$.

$d = 0{,}16\ A/cm^2$

FIGURE 4

métalliques. Donc, plus la concentration en H^+ augmente, plus la conductibilité électrique augmente, d'autant que la disparition d'un ion Cr^{+++} engendre l'apparition de trois H^+ et la disparition d'un ion Fe^{++}, l'apparition de $2H^+$.

TABLEAU I

Conductivité équivalente limite à 25°C.
(mho/cm^2 par équivalent dans l'eau)

Forme ionique	Conductivité équivalente (mho/cm^2)
H^+	349,8
Cr^{+++}	67
Fe^{++}	53

Qualitativement, l'évolution de la conductibilité est donc en accord avec le mécanisme que nous avons proposé.

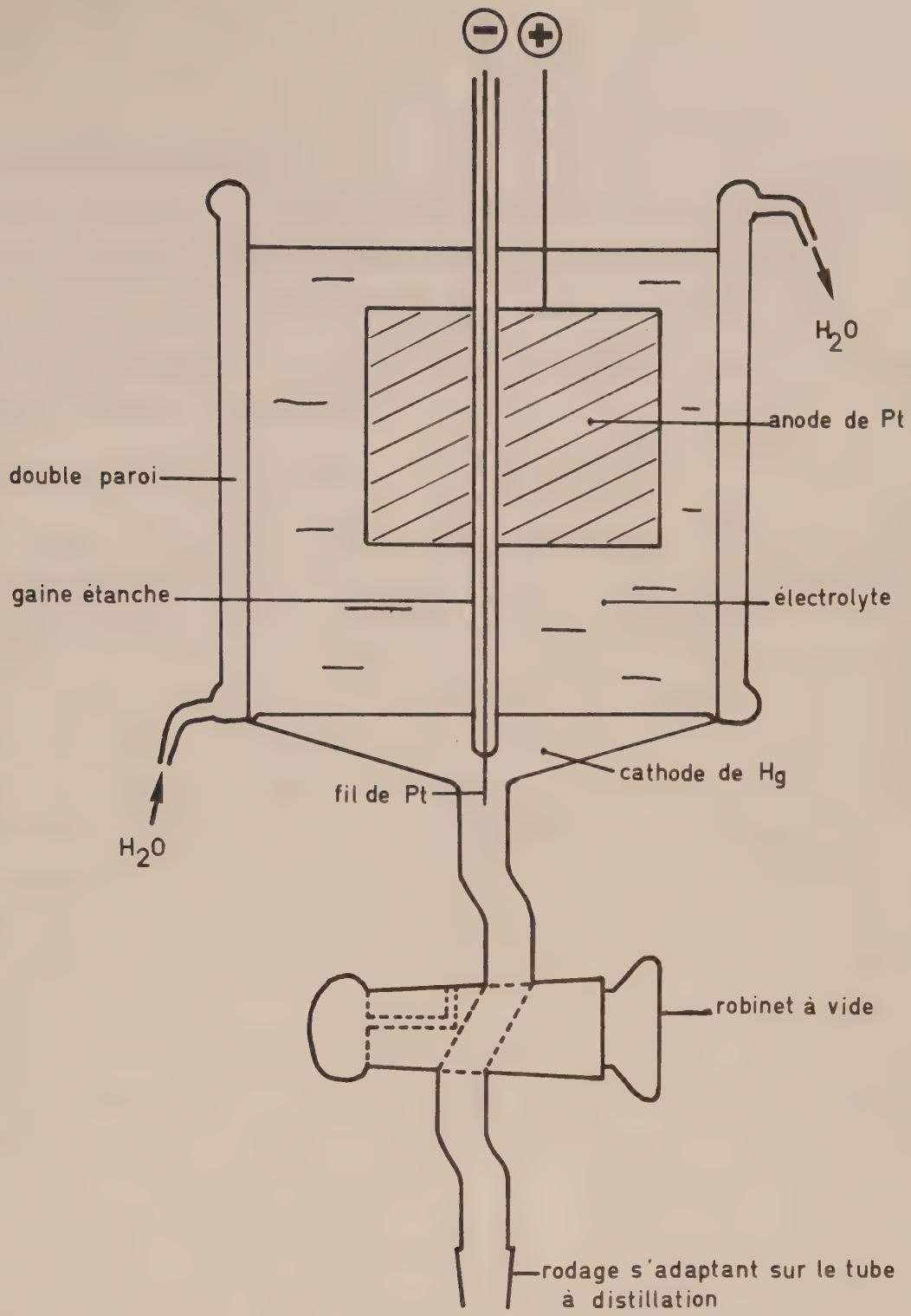
5 - Conditions d'électrolyse.

Les conditions expérimentales ont été les suivantes :

Le vase à électrolyse (voir figure 5) comporte une double paroi permettant une circulation d'eau, et une tubulure inférieure pour évacuer le pseudoamalgame (cathode) en fin d'électrolyse. Celle-ci est caractérisée par :

- Intensité = 9 A
- Densité de courant = 0,1 et 0,16 A/cm^2
- pH de l'électrolyte : il évolue de 2 à 1
- Volume de la cathode de mercure : 80 et 40 cm^3
- Volume d'électrolyte = 800 cm^3.
- Température de l'électrolyte = 40°C
- Durée de l'électrolyse : jusqu'à épuisement de l'électrolyte en ions métalliques.

Il y a lieu d'insister sur deux points particuliers dépendants l'un de l'autre qui sont, d'une part le rendement faradique et, d'autre part, la concentration des métaux présents dans l'électrolyte puis dans la cathode.



VASE A ELECTROLYSE

FIGURE 5

6 - Rendement faradique

En appelant i, l'intensité nécessaire au dépôt d'une masse m d'un élément de masse atomique M et de charge électrique e pendant un temps t, il vient :

$$i = \frac{F \times e}{M} \times \frac{m}{t}$$

où F est le faraday. Si I est l'intensité imposée, on écrit le rendement faradique exprimé en pour cent :

$$R = \frac{F \times e}{M} \times \frac{m}{t \times I} \times 100$$

Pour atteindre la valeur de m et t au cours de l'électrolyse, nous avons dosé à intervalles de temps connus, le fer et le chrome présents dans l'électrolyte (absorption atomique, appareil IL 353). Nous avons ensuite tracé les courbes de variation de la concentration en ions métalliques en fonction du temps ; nous en donnons un exemple relatif au fer dans la figure 6, pour différentes valeurs de la concentration initiale de ces ions dans l'électrolyte. Nous avons également tracé ces courbes pour différentes valeurs de la densité de courant ; dans tous les cas l'allure des courbes est la même, nous l'interpréterons plus loin. On peut en première approximation assimiler celles-ci à deux segments de droite, dans le but d'estimer facilement la vitesse moyenne d'électrolyse, c'est à dire le rapport $\frac{m}{t}$ qui intervient dans l'expression du rendement faradique.

Nous avons consigné dans les tableaux II, III, IV, V et VI les résultats de cette étude pour le fer et le chrome, ceci pour différentes valeurs de la densité de courant (0,10 et 0,16 A/cm^2) et de la concentration initiale du métal.

TABLEAU II

Valeur de R % pour le fer en fonction de la concentration initiale et pour une densité de courant de 0,10 A/cm^2.

		Concentration initiale de fer en g/l			
		0,25	0,75	1,25	2,50
Durée de l'électrolyse	t inférieur à 20 minutes	39,6	32	26	33,2
	t supérieur à 20 minutes	4,8	2,0	2,56	4,4

FIGURE 6

Electrolyse de sulfate ferreux avec d = 0,16 A/cm²

pour des valeurs différentes de la concentration initiale

de Fe^{++} : 0,23 - 0,68 - 1,15 - 2,34 g/l

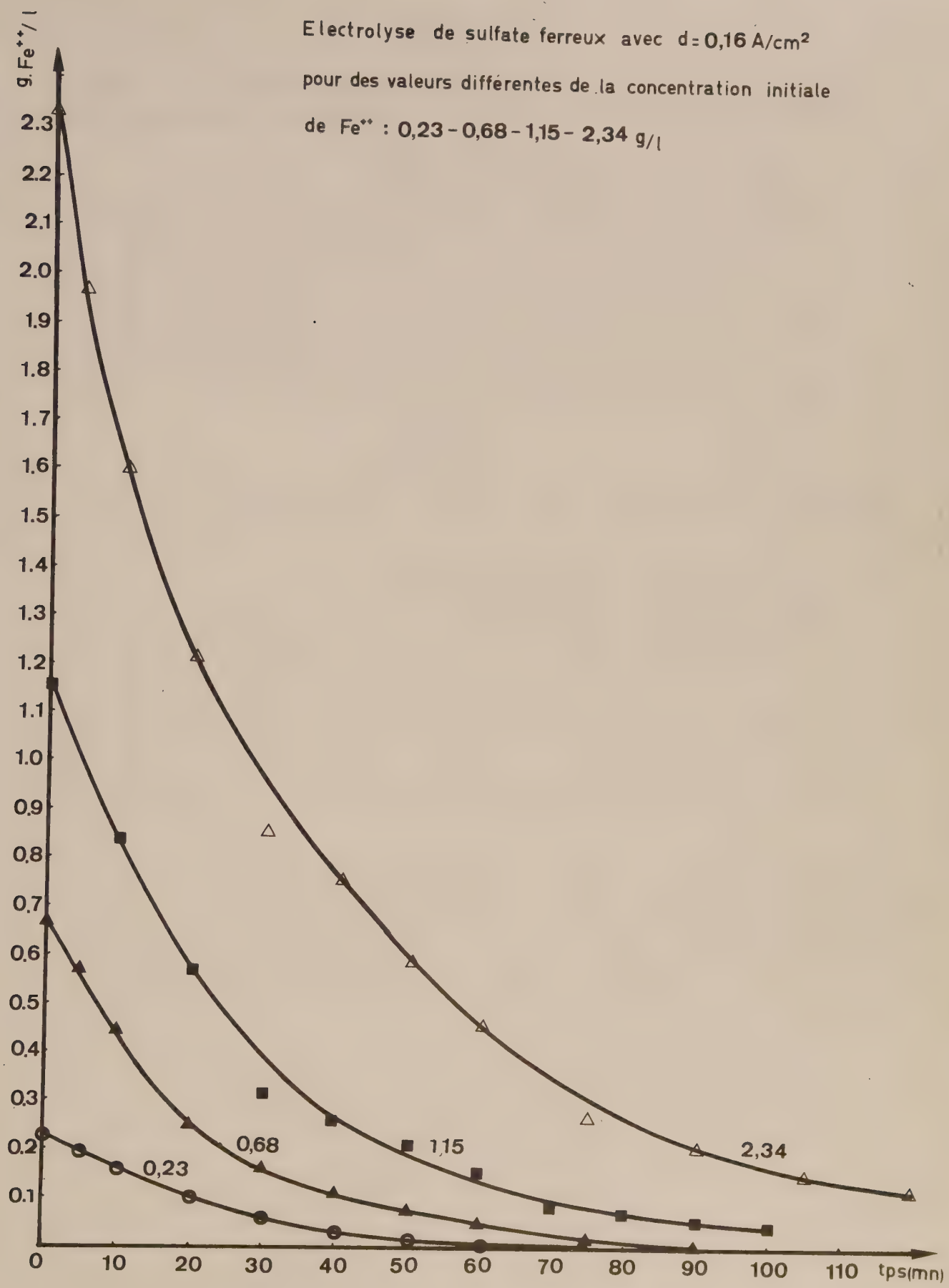


TABLEAU III

Valeur de R % pour le fer en fonction de la concentration initiale et pour une densité de courant de 0,16 A/cm^2

		Concentration initiale de fer en g/l			
		0,25	0,75 n	1,25	2,50
Durée de l'électrolyse	t inférieur à 20 minutes	24,4	40	20,8	53,2
	t supérieur à 20 minutes	2,0	2,0	2,4	9,2

TABLEAU IV

Valeur de R % pour le chrome en fonction de la concentration initiale de chrome, pour une densité de courant de 0,16 A/cm^2

		Concentration initiale de chrome en g/l	
		0,75	1,25
Durée de l'électrolyse	t inférieur à 20 minutes	36	56,7
	t supérieur à 20 minutes	2,16	3,51

Dans le cas d'un mélange de fer et de chrome, la vitesse d'électrolyse est voisine pour chacun des ions mais le rendement faradique est plus élevé pour le chrome que pour le fer car $e_{Cr} = 3$ et $e_{Fe} = 2$, comme le montre l'exemple suivant consigné dans les tableaux V et VI.

TABLEAU V

Valeur de R % pour un mélange de fer et de chrome de concentration initiale égale à 1,25 g/l Fe et 1,25 g/l Cr - densité de courant : 0,10 A/cm^2

		R_{Cr}	R_{Fe}	$R_{Cr} + R_{Fe}$
Durée de l'électrolyse	t inférieur à 20 minutes	28,53	21,36	49,89
	t supérieur à 20 minutes	3,60	1,92	5,52

TABLEAU VI

Valeur de R % pour le même mélange de fer et de chrome (d = 0,16 A/cm^2)

		R_{Cr}	R_{Fe}	$R_{Cr} + R_{Fe}$
Durée de l'électrolyse	t inférieur à 20 minutes	26,1	21,6	47,7
	t supérieur à 20 minutes	4,5	2,0	6,5

Si le rendement faradique de chaque constituant d'un mélange binaire n'est pas modifié de façon significative par la présence de l'autre constituant, on constate en revanche qu'il diminue très sensiblement en fin d'expérience. A ce sujet, BRÄNNLAND (26), propose l'interprétation suivante. Selon ses observations, le rendement faradique dépend essentiellement de la concentration des métaux dans le mercure et passe de 100 pour cent aux faibles concentrations à des valeurs très faibles dès qu'elles dépassent 1 pour cent de fer.

En fait, ceci résulte de deux phénomènes. En premier lieu, comme nous l'avons déjà signalé, l'énergie électrique fournie est :

- en partie consommée par plusieurs réactions électrochimiques dont la réduction des ions ferreux et chromiques, les autres ayant un bilan nul,

- en partie dispersée par effet Joule.

Ensuite, à mesure que la concentration des métaux dans le mercure augmente, ceux-ci tendent à se rassembler en surface (à cause de la différence de densité avec le mercure). Cela perturbe la diffusion dans la cathode d'autant plus que l'électrolyse est avancée, c'est à dire que la concentration des métaux déposés est importante. On comprend mieux que plus la cathode est chargée en fer et chrome, plus l'énergie fournie est disponible pour les réactions parasites.

La conjugaison de ces effets suffit à expliquer la diminution de la vitesse de l'électrolyse, donc la décroissance du rendement faradique. Néanmoins cette interprétation reste qualitative. Afin d'aborder ce phénomène de façon quantitative, il serait probablement intéressant d'entreprendre l'étude de l'évolution du potentiel de la cathode de mercure.

Nous venons d'évoquer le rôle important de la concentration des métaux dans le mercure, aspect que nous proposons d'approfondir maintenant.

7 - Influence de la concentration des métaux dans le mercure.

Ce facteur limite les possibilités de la méthode, non seulement au niveau de la vitesse de dépôt comme nous l'avons vu, mais également par la suite.

En effet, à l'issue de l'électrolyse, la cathode de mercure se présente sous la forme d'une boue qui a l'aspect du mercure, plus ou moins épaisse selon sa concentration en métal. Lorsque celle-ci dépasse 1 pour cent en poids il est presque impossible de manipuler le pseudoamalgame qui, de plus, devient hétérogène et présente d'importants gradients de concentration. L'analyse radiocristallographique (sur anticathode de chrome) de la poudre métallique préparée à partir du pseudoamalgame montre qu'il s'agit :

- d'un mélange intime d'au moins deux alliages Fe - Cr mal définis lorsque la concentration des métaux dans le mercure est supérieure à 2 % ;

- d'un alliage unique et bien défini dans l'autre cas.

8 - Conclusion

En fait le pseudoamalgame est un mélange d'une très faible proportion de solution de fer et de chrome dans le mercure jusqu'à concurrence de leur limite de solubilité, de mercure libre, et de fer et de chrome à l'état libre en suspension dans le mercure. Nous entendons par état libre, le métal à l'état

solide non organisé à grande distance. Malheureusement, aucune mesure physique directe n'a pu être effectuée sur les particules métalliques dans le mercure. Ce "solvant" particulier introduit des difficultés que les différentes techniques dont nous disposons ne nous ont pas permis de surmonter, compte tenu des faibles concentrations en métaux. Aucun auteur n'y est parvenu à notre connaissance.

En outre toute manipulation sur le pseudoamalgame doit être effectuée rigoureusement à l'abri de l'air. En effet l'oxygène de l'air présente une grande affinité pour le pseudoamalgame dans lequel il diffuse, oxyde le chrome et en provoque l'extraction sous forme d'oxyde Cr_2O_3 non mouillable par le mercure. Alors que quelques secondes suffisent pour extraire le chrome, il faudra quelques jours pour que le même phénomène se produise avec le fer. Ceci incite à penser d'une part qu'il s'agit bien d'une suspension de fines particules métalliques dans le mercure, d'autre part que la poudre dispersée présente une granulométrie fine et une grande réactivité. Déjà à ce niveau il apparaît une différence entre les propriétés du fer et du chrome obtenus par cette méthode. Ce fait est à relier à la différence entre les propriétés chimiques des deux métaux.

En définitive et de façon très schématique, le mercure est utilisé en tant que milieu dispersif ; cette action étant favorisée par la densité élevée du mercure. Celle-ci permet une répartition statistiquement homogène des entités métalliques qui restent au voisinage de l'interface réactionnel "solution aqueuse-mercure", les proportions relatives des deux métaux étant égales à celles préalablement choisies.

V - FORMATION DE L'ALLIAGE

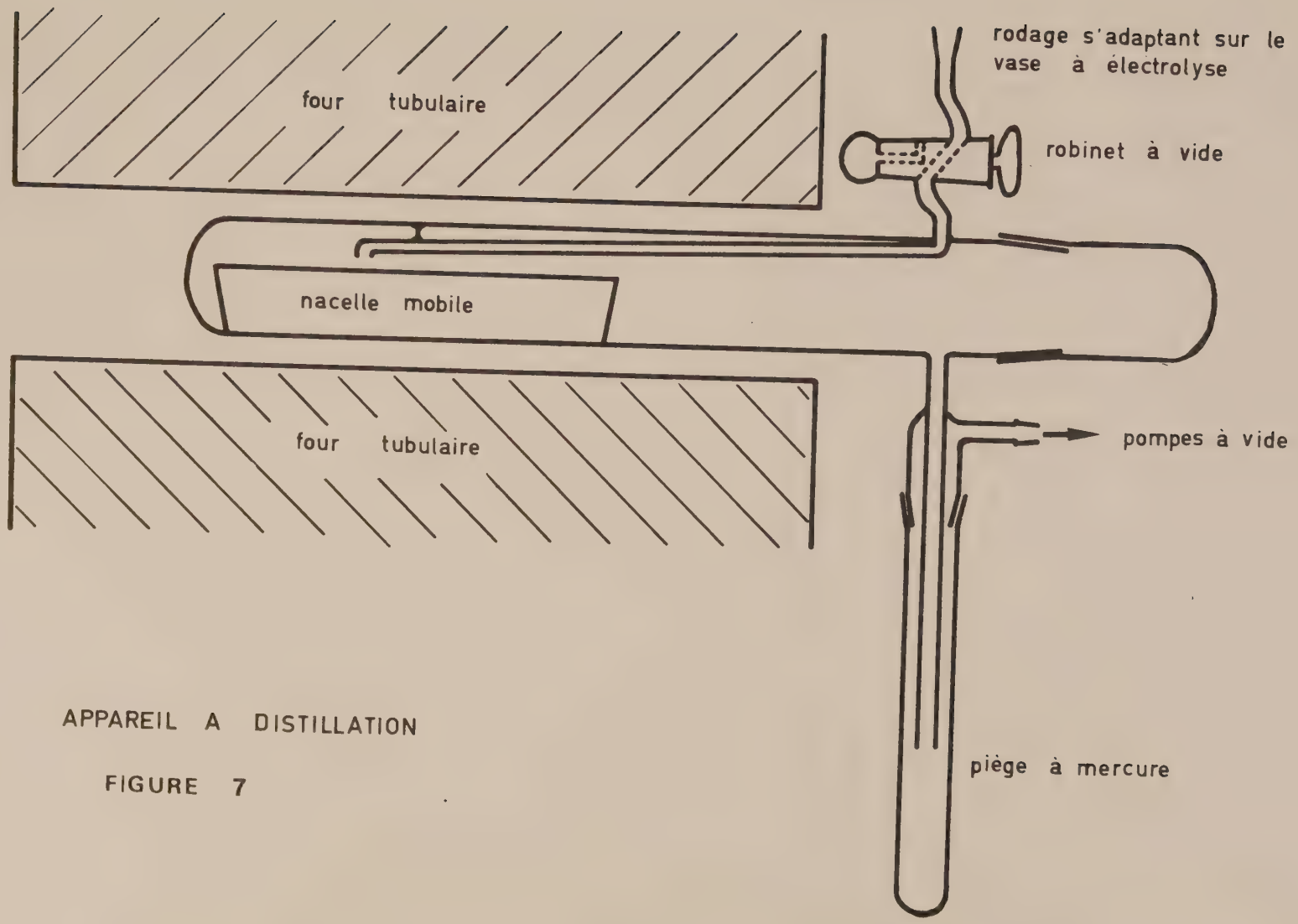
La distillation est effectuée dans l'appareil reproduit schématiment sur la figure 7. Raccordé au vase à électrolyse, il consiste en un tube laboratoire contenant une nacelle amovible dans laquelle on introduit le pseudoamalgame par l'intermédiaire d'un tube interne légèrement incliné. L'ensemble comporte en outre un piège à mercure, un bouchon rôdé de gros diamètre à son extrêmité froide, et une prise de vide. Le groupe de pompage utilisé comprend une pompe à palettes suivie d'une pompe à diffusion et à éjection de mercure qui permet d'atteindre 10^{-3} à 10^{-4} Torr.

L'opération se déroule de la façon suivante : une fois l'électrolyse terminée, la tension imposée est ramenée à 1 volt environ, mais non coupée, afin d'éviter une oxydation de la cathode. L'appareil à distillation, monté sous le vase à électrolyse, est maintenu sous vide secondaire. Le four est stabilisé à la température de distillation.

On introduit doucement le pseudoamalgame dans la nacelle en prenant garde de ne pas laisser passer d'électrolyte, puis on place le tube laboratoire dans le four. Après de nombreux essais, nous avons retenu la température de 300°C. Dans ces conditions, environ 90 % du mercure est distillé au bout d'une heure et la quasi totalité au bout de deux heures. Pour plus de sécurité l'opération est conduite pendant trois heures.

Après retour à la température ambiante, il est nécessaire de faire circuler un gaz inerte dans l'appareil avant de sortir l'alliage. Les traces d'oxygène contenues dans le gaz inerte sont adsorbées à la surface du produit, et le rendent passif. En effet une mise à l'air brutale risquerait de l'enflammer.

Le produit obtenu est de couleur grise ou noire et d'apparence massive mais présente en fait une faible cohésion. Un léger broyage suffit à le rendre pulvérulent.



APPAREIL A DISTILLATION

FIGURE 7

Des expériences ont été faites à des températures différentes. Entre 200 et 300°C, la distillation dure très longtemps et n'est pas totale. Au-dessus de 300°C, la distillation est plus rapide mais on obtient un produit fritté, difficile à broyer. Il y a dans ce cas compétition entre deux phénomènes simultanés : évaporation du mercure d'une part et d'autre part diffusion intergranulaire à mesure que le mercure disparaît. Il résulte de ceci qu'une petite quantité de mercure reste fixée dans la masse de l'alliage, donc que l'élimination du mercure est incomplète.

C'est pourquoi nous avons retenu la température de 300°C, trop faible pour que le frittage intervienne de façon gênante, mais assez élevée pour achever l'élimination du mercure, (sous certaines réserves toutefois, comme nous le verrons plus loin).

Nous avons préparé dans ces conditions des alliages fer-chrome, toute concentration (de 0 à 100% de chrome) peut être obtenue. Nous avons ensuite analysé ces produits par plusieurs méthodes physico-chimiques afin d'étudier leurs propriétés.

VI - ETUDE DES ALLIAGES FER-CHROME OBTENUS

1 - Analyse thermomagnétique

Le chrome est un élément paramagnétique. En revanche le fer est ferromagnétique pour des températures inférieures à 769°C ou 773°C selon les auteurs (température de Curie) et paramagnétique au-dessus. Si bien que la température de Curie de l'alliage varie de façon continue en fonction de la teneur en chrome.

BOLGIU, TRITA et DUMITRESCU (22) ont étudié expérimentalement ces variations et ont tracé la courbe correspondante. (cf figure 8). Nous avons utilisé leurs résultats dans nos travaux.

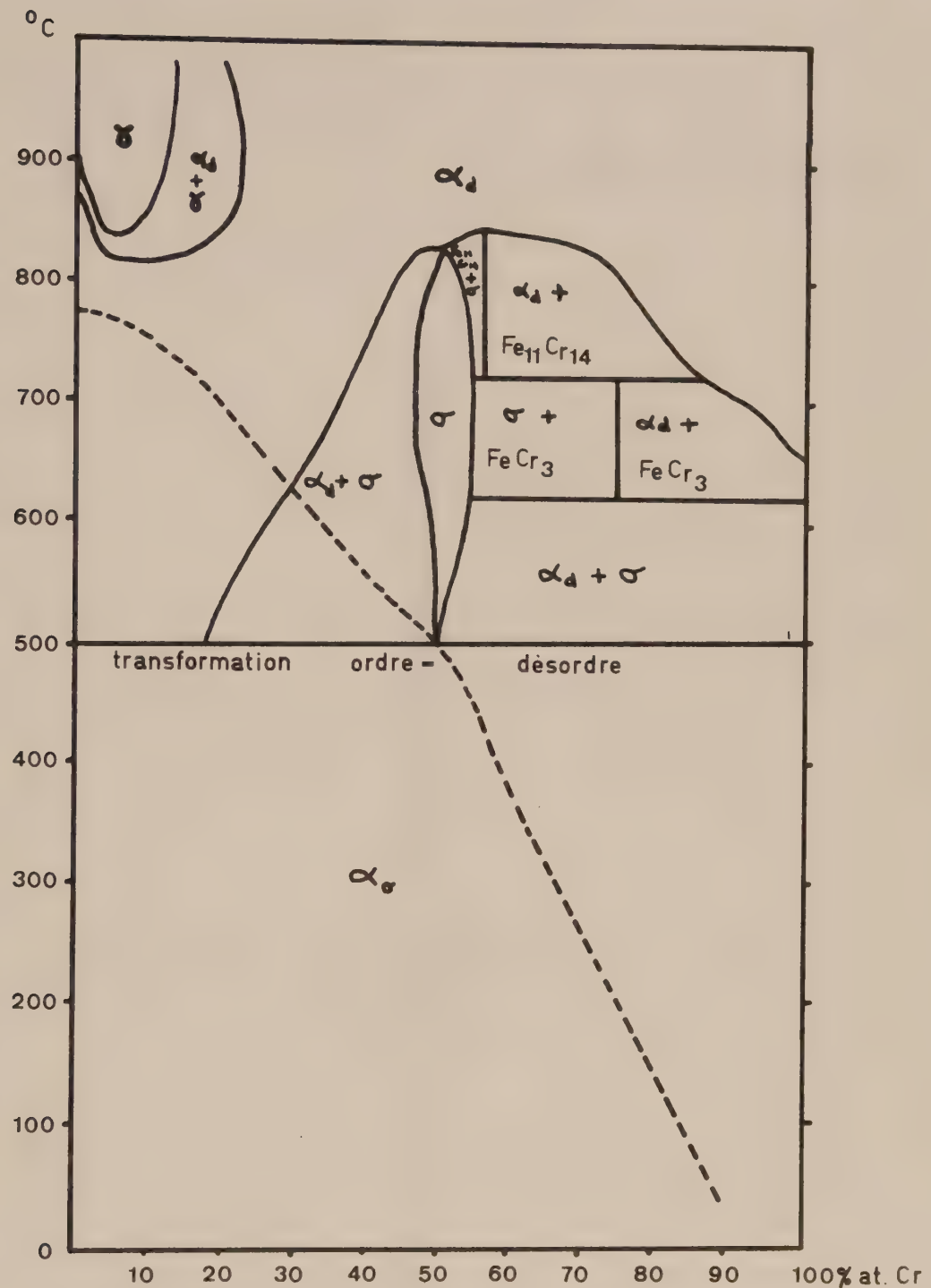
Grâce à la bienveillance de M. CAPITANT (Centre d'étudesdes matériaux, Ecole des Mines de Paris), nous avons pu disposer d'un appareil d'analyse thermomagnétique permettant de mesurer la susceptibilité magnétique d'un échantillon en fonction de la température. Au point de Curie, la susceptibilité magnétique présente une discontinuité très nette. On peut ainsi déterminer la température du point de Curie avec une bonne approximation.De plus, l'appareil est équipé d'un four autorisant une vitesse de chauffe très rapide (de l'ordre de 1 000°C en quelques minutes) si bien que la diffusion est limitée, même à température élevée, et que l'état physique de l'échantillon reste sensiblement le même pendant le temps nécessaire à la mesure. Le principal problème que nous avons rencontré est la détermination de la température exacte de l'échantillon (dont le volume est très faible compte tenu des contraintes de l'appareil : diamètre intérieur du four = 5 mm, longeur de la zone homogène de chauffe = 30 mm).

Pour le résoudre, nous avons réalisé une cellule de mesure dans laquelle le thermocouple de prise de température plonge dans l'échantillon. (cf fig 9). On fait le vide dans la cellule pour éviter l'oxydation de la poudre ce qui conduirait à fausser les mesures d'autant plus qu'il y aurait probablement interférence entre le point de Curie de l'alliage, et ceux de Fe_2O_3 α ou γ (675°C), Fe_3O_4 (575°C) et éventuellement Fe_2O_3 ε (225°C). Nous donnons un exemple des enregistrements obtenus à la fig. 10.

FIGURE 8

DIAGRAMME DE PHASES DU

SYSTEME FER – CHROME ENTRE 0 ET 1000 °C



--- température de Curie

——— transformation allotropique (limite de phase)

α_o phase α dans l'état ordonné

α_d phase α dans l'état désordonné

FIGURE 9

CELLULE D'ANALYSE THERMOMAGNETIQUE

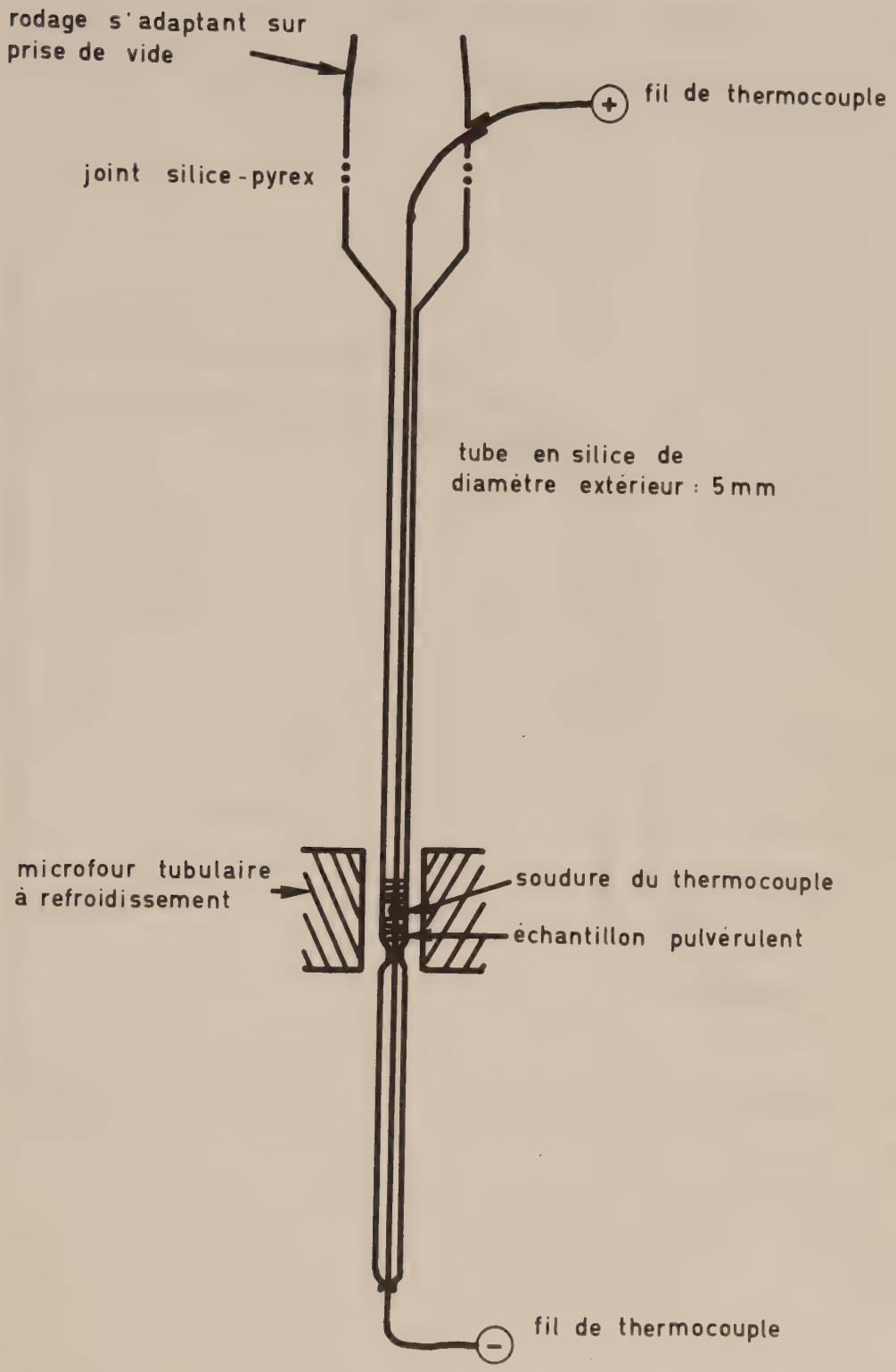
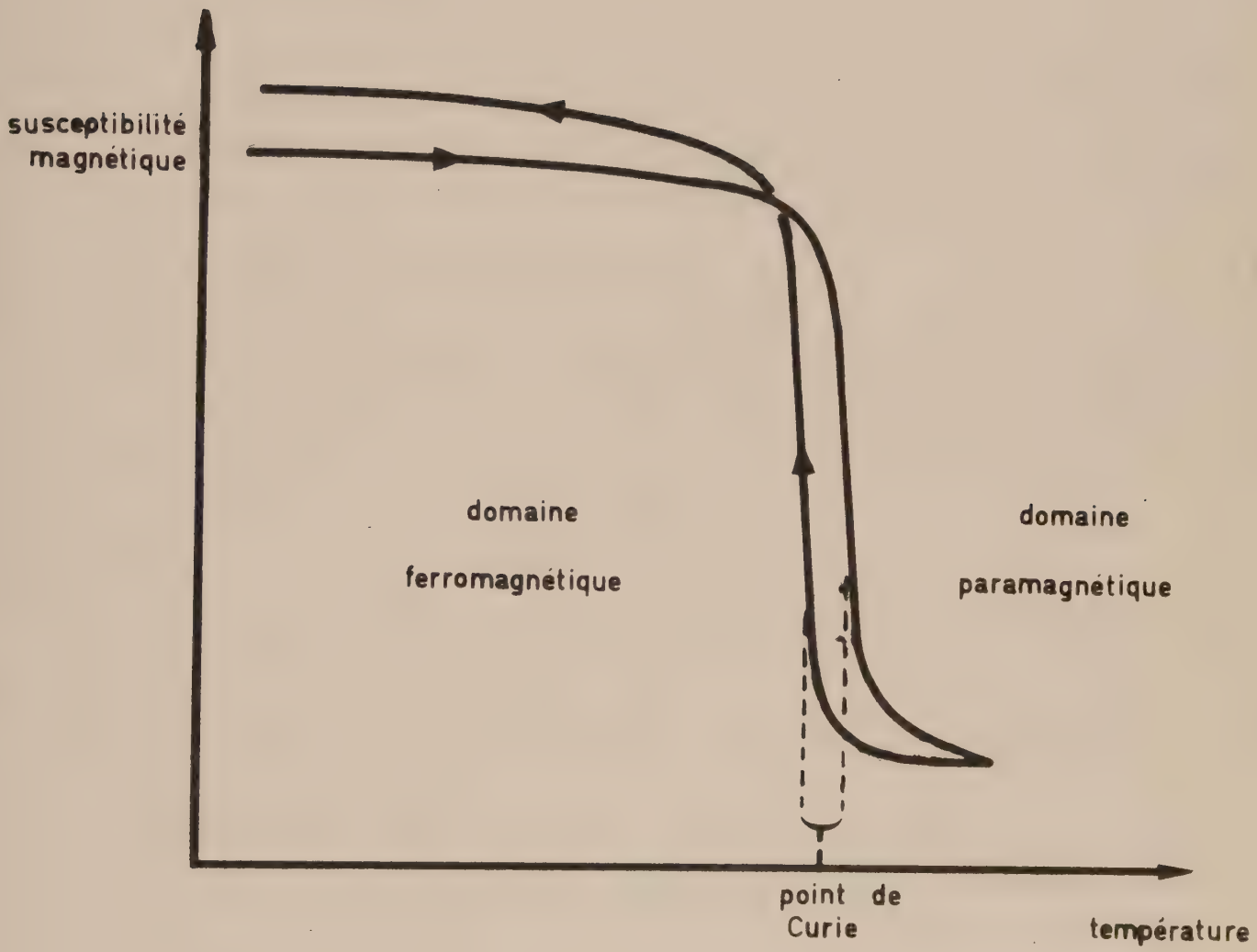


FIGURE 10

TYPE D'ENREGISTREMENT OBTENU

PAR ANALYSE THERMOMAGNETIQUE



L'application de cette technique à nos produits a permis d'établir deux conclusions essentielles :

- Lorsque la poudre obtenue est effectivement un alliage, la température de Curie mesurée est définie et inférieure à 773° C. Si plusieurs alliages se sont formés, la température de Curie, ou bien n'est pas définie ou bien n'est pas unique. S'il s'agissait d'un mélange intime de fer et de chrome (le fait n'a pas été rencontré), toutes les poudres conduiraient à la même valeur du point de Curie, à savoir celui du fer.

- La teneur finale de l'alliage, lorsqu'il ne s'en forme qu'un seul, est identique à la composition initiale de l'électrolyte. Ceci a pour conséquence immédiate le fait que la méthode permet de préparer avec certitude des alliages d'une teneur souhaitée.

2 - Analyse radiocristallographique

La portée de cette méthode d'investigation est très limitée dans le cas qui nous intéresse. En effet le fer α et le chrome cristallisent l'un et l'autre dans le système cubique centré. Leur paramètre de maille est très voisin :

$$a_{Fe} = 2{,}8664 \text{ Å}$$

$$a_{Cr} = 2{,}8787 \text{ Å}$$

Par conséquent les raies spectrales caractéristiques des deux réseaux sont également très voisines, comme le montre le tableau VII ci-dessous.

TABLEAU VII Valeurs de d_{hkl} pour le fer α et le chrome.

hkl	FER α		CHROME	
	d_{hkl}	Intensité $\frac{I}{I_o}$ x 100	d_{hkl}	Intensité $\frac{I}{I_o}$ x 100
110	2,0268	100	2,0390	100
200	1,4322	19	1,4419	16
211	1,1702	30	1,1774	29
220	1,0134	9	1,0195	17
310	0,9064	12	0,9120	21

Il est donc impossible de déterminer la composition de l'alliage par cette méthode. En revanche nous lui avons trouvé trois applications intéressantes :

- le faible écart de position entre les raies est suffisant pour permettre de différencier un alliage d'un mélange intime des deux éléments. Ceci apporte une confirmation des résultats de l'analyse thermomagnétique.
- l'allure de la raie (cf ci-dessous) qui peut être soit bien définie, soit dédoublée, soit large et diffuse, donne une première idée de la qualité de l'alliage ou du mélange.
- enfin et surtout nous savons si la poudre est oxydée ou non.

Les radiocristallogrammes sont obtenus par transmission au moyen d'une chambre de Seemann-Bohlin en utilisant un tube à anticathode de chrome. Celle-ci permet d'éviter la fluorescence du chrome (gênante sur anticathode de cobalt par exemple), tout en dilatant le spectre. Seule la raie (110) (la plus intense) est visible sur le diagramme.

Dans ces conditions, nous avons déterminé que, lorsque le pseudoamalgame de fer et de chrome contient plus de un pour cent en poids de métaux, la poudre obtenue après distillation du mercure est un mélange de deux alliages mal définis. En dessous de cette limite, il s'agit d'un alliage bien défini pour lequel le spectre présente une raie nette correspondant à une valeur de d comprise entre 2,0268 et 2,0390 Å

Outre la possibilité de contrôler la qualité de la poudre par analyse radiocristallographique, nous avons étudié l'incidence éventuelle de trois paramètres sur l'oxydation de l'alliage.

- le pourcentage global de métaux dans le mercure, pour un mélange initial $Fe_{0,5}$ $Cr_{0,5}$, électrolysé dans les conditions normales définies plus haut.
  Ceci pour les valeurs suivantes du pourcentage pondéral : 0,73 % ; 0,82 % ; 1,09 % ; 1,27 % ; 1,46 % ; 1,64 % ; 1,82 % ; 2,0 % ; 2,18 % ; 2,36 % ; 2,54 % ; 2,90 %.
  Aucune tendance particulière n'a été constatée.

- le pourcentage relatif $\frac{Cr}{Fe + Cr} \cdot 100$ que l'on a fait varier entre 0 et 100 % de chrome dans une série d'expériences où le pourcentage global pondéral $\frac{Fe + Cr}{Fe + Cr + Hg} \cdot 100$ était de 0,73 %, et les conditions d'électrolyse et de distillation identiques.

  Là encore, aucune influence sur l'oxydation n'a été observée.

- la température de distillation, que nous avons faite varier de 150 à 450°C avec un pas de 50°C, pour un pourcentage global pondéral de 0,73 % et un mélange initial $Fe_{0,5}$ $Cr_{0,5}$.

  Ce paramètre ne semble pas non plus affecter l'oxydabilité de l'alliage.

En conclusion, aucun des trois paramètres étudiés n'est apparu déterminant au niveau de l'oxydabilité de l'alliage pulvérulent fer-chrome.

Il en résulte qu'il suffit de conduire la méthode avec grand soin pour éviter avec certitude l'oxydation du produit, notamment à la fin de l'électrolyse, au cours de la distillation pendant laquelle il faut entretenir un bon vide, et en fin de distillation, lors de la mise à l'air de la poudre, phase critique qui ne doit être entreprise qu'après passivation de celle-ci.

3 - Analyse granulométrique de l'alliage pulvérulent.

Détermination de la surface spécifique.

Ces mesures ont été effectuées sur un appareil Carlo-Erba fonctionnant selon le principe de la méthode B.E.T. que nous rappelons brièvement ci-dessous.

Dans une enceinte de volume connu, thermorégulée, on introduit l'échantillon pulvérulent après l'avoir préalablement pesé et dégazé. Un volume déterminé d'azote y est ensuite injecté. Après adsorption, on mesure la pression d'azote dont on déduit le volume qui correspond au gaz non adsorbé par la poudre, puis, par différence, le volume du gaz adsorbé. Si l'on suppose que l'azote est adsorbé à la surface, l'équation B.E.T. appliquée aux valeurs trouvées permet d'en déduire le volume correspondant à la première couche et, à partir des caractéristiques géométriques d'une

molécule adsorbée, on obtient facilement la surface de l'échantillon, que l'on ramène à la surface spécifique.

Notre étude a porté sur des échantillons d'alliage fer-chrome préparés dans les meilleures conditions telles qu'elles ont été définies plus haut. Les résultats sont consignés sur le tableau VIII ci-dessous d'une part et sur la figure 11 d'autre part qui permet de visualiser l'évolution de la surface spécifique en fonction de la teneur en chrome de l'alliage.

On constate que la surface spécifique augmente de façon continue lorsqu'on augmente la teneur en chrome, ceci pour des conditions de préparation identiques. Cela signifie que la granulométrie de l'alliage est plus fine lorsque la proportion de chrome s'élève à moins que la porosité n'intervienne également. L'observation au microscope électronique à balayage nous a permis de trancher.

Observation au microscope électronique à balayage.

Cette technique nous a permis de confirmer par l'observation "directe" les résultats obtenus par la mesure de la surface spécifique des alliages pulvérulents.

Les photographies les plus significatives ont été sélectionnées (figure 12) ; il s'agit de :

N° 1 : $Fe_{1,00}$ $Cr_{0,00}$ (x 2240)

N° 2 : $Fe_{0,00}$ $Cr_{1,00}$ (x 4900)

N° 3 : $Fe_{0,53}$ $Cr_{0,47}$ (x 4900)

N° 4 : $Fe_{0,97}$ $Cr_{0,03}$ (x 4900)

N° 5 : $Fe_{0,00}$ $Cr_{1,00}$ (x 9800)

N° 6 : $Fe_{0,04}$ $Cr_{0,96}$ (x 9800)

N° 7 : $Fe_{0,91}$ $Cr_{0,09}$ (x 9800)

Trois types de comparaisons méritent d'être commentés :

- N° 1 et N° 2

Valeur de la surface spécifique de l'alliage pulvérulent

$Fe_{1-x}Cr_x$. en fonction de la teneur en chrome X

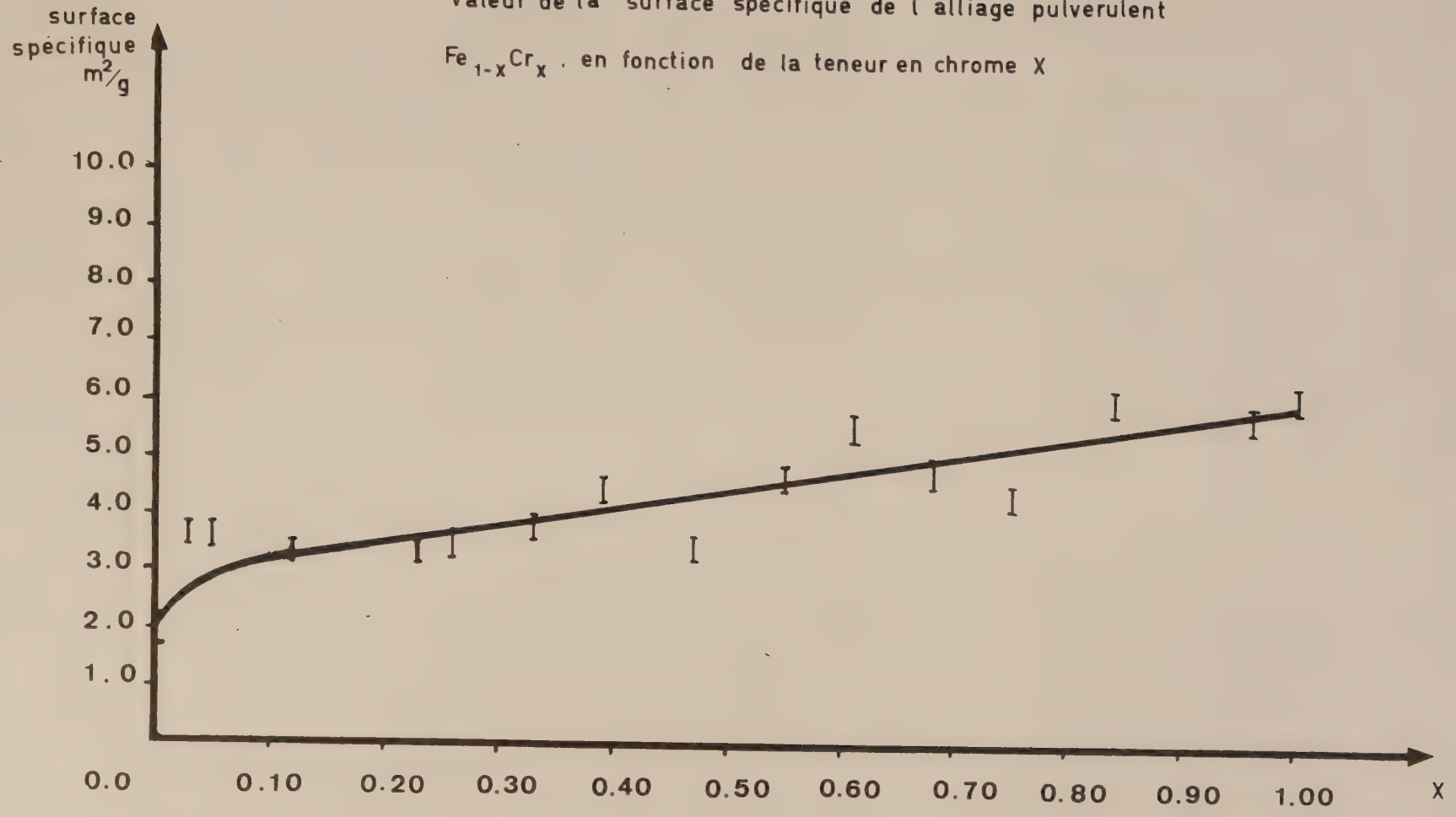
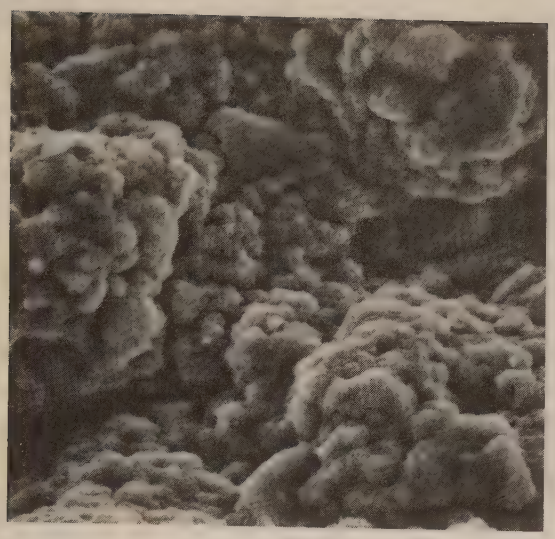


FIGURE 11

TABLEAU VIII

Surface spécifique (m^2/g) d'alliages de teneur pondérale différente

Formule pondérale de l'alliage (obtenu à 300°C)	Surface spécifique de l'alliage (m^2/g)
$Fe_{1,00}$ $Cr_{0,00}$	1,9
$Fe_{0,97}$ $Cr_{0,03}$	3,7
$Fe_{0,95}$ $Cr_{0,05}$	3,7
$Fe_{0,88}$ $Cr_{0,12}$	3,4
$Fe_{0,77}$ $Cr_{0,23}$	3,4
$Fe_{0,74}$ $Cr_{0,26}$	3,5
$Fe_{0,67}$ $Cr_{0,33}$	3,8
$Fe_{0,61}$ $Cr_{0,39}$	4,5
$Fe_{0,53}$ $Cr_{0,47}$	3,5
$Fe_{0,45}$ $Cr_{0,55}$	4,7
$Fe_{0,39}$ $Cr_{0,61}$	5,6
$Fe_{0,32}$ $Cr_{0,68}$	4,8
$Fe_{0,25}$ $Cr_{0,75}$	4,4
$Fe_{0,16}$ $Cr_{0,84}$	6,1
$Fe_{0,04}$ $Cr_{0,96}$	5,8
$Fe_{0,00}$ $Cr_{1,00}$	6,2

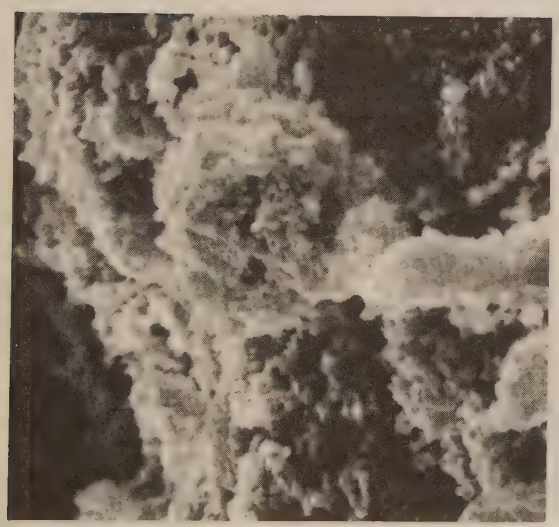


10 µm

Nº 1

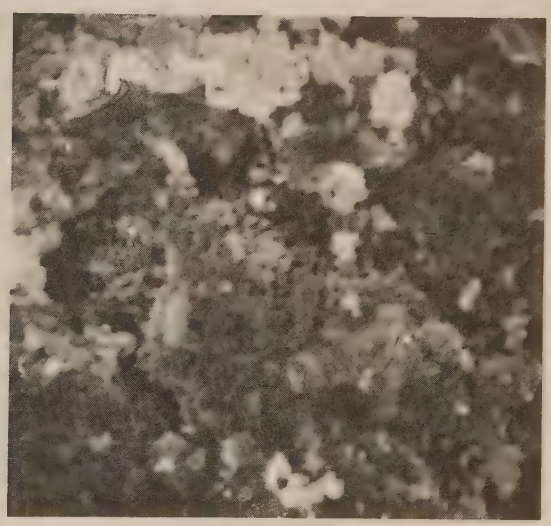
5 µm

Nº 2



5 µm

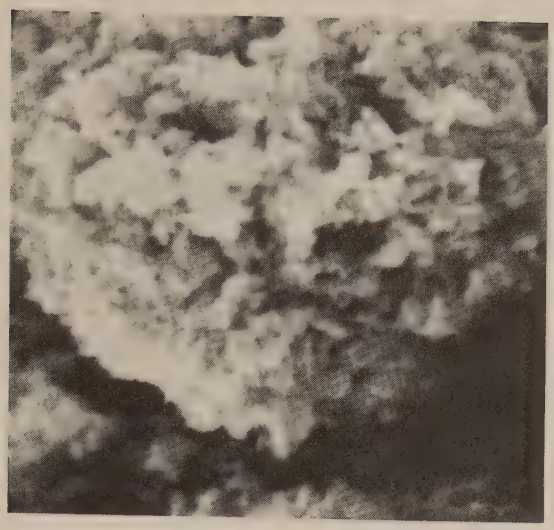
Nº 3



5 µm

Nº 4

FIGURE 12

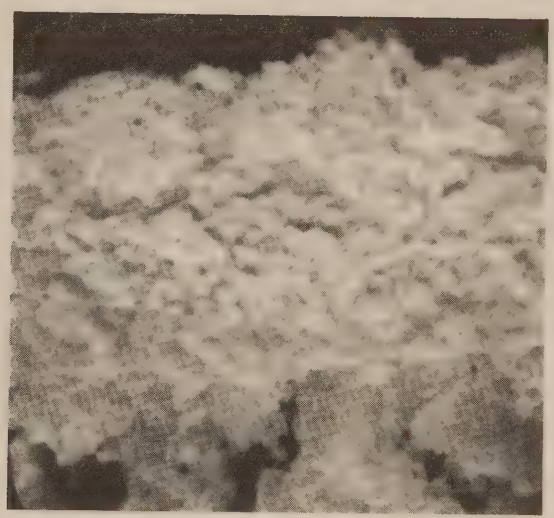


2 μm

Nº 5

2 μm

Nº 6



2 μm

Nº 7

FIGURE 12

Sur ces clichés, la différence de taille de grains apparaît nettement, compte tenu de la différence de grossissement. Le diamètre moyen d'un grain de chrome est de 7 µm, celui d'un grain de fer, de 15 µm. Dans les deux cas, les grains sont grossièrement sphériques mais leur aspect en surface n'est pas identique : les grains de chrome sont très poreux, très spongieux, alors que les grains de fer sont beaucoup plus massifs.

- N° 2, N° 3, N° 4.

Ces trois clichés permettent essentiellement de visualiser l'évolution de la morphologie de la poudre et de la dimension des pores, quand on passe du chrome pur à un alliage riche en fer.

- N° 5, N° 6 et N° 7.

Plus encore que la série précédente, celle-ci permet d'observer la topographie de la poudre et l'allure des pores. Pour le chrome et les alliages riche en chrome, le diamètre moyen des pores est de l'ordre de 0,05 µm ; pour les riches en fer, il est de l'ordre de 0,2 µm.

En conclusion, l'expérience montre que pour le chrome et les alliages riches en chrome, les grains et les pores sont plus petits que dans le cas du fer et des alliages riches en fer. Ceci est cohérent avec les résultats des mesures de surface spécifique des alliages, d'où il ressort que celle-ci augmente avec la teneur en chrome.

4 - Analyse dilatométrique

Cette méthode a été mise en oeuvre au moyen d'un dilatomètre ADAMEL, donnant un enregistrement photographique des phénomènes observés avec un coefficient d'amplification K = 77. L'échantillon est soumis à une chauffe suivant une loi linéaire (300°C par heure) jusqu'à 1 020°C sous un courant d'hydrogène dont le débit est compris entre 2 et 4 litres par heure. Le refroidissement de l'échantillon n'est pas asservi en fonction du temps, néanmoins on constate la réversibilité de la transformation $\alpha \rightleftarrows \gamma$ (avec hystérésis) et la contraction de l'alliage qui paraît faible comparativement à l'ampleur du retrait observé lors du chauffage. Les échantillons sont des

parallélépipèdes (de 15 mm de longueur) obtenus par compression lente, régulière et continue de la poudre d'alliage sous 5 tonnes/cm^2.

Un exemple d'enregistrement obtenu est reproduit à la figure 13 sur laquelle sont portées en ordonnées : les variations de longueur du comprimé comparées à celles d'une tige de silice : Δ échantillon - Δ SiO_2, en fonction de la température en abscisse. Sur cette courbe, on observe deux phénomènes successifs lorsque la température augmente : un allongement ou gonflement de l'échantillon, de faible intensité, puis un retrait, nettement plus intense.

Le gonflement résulte de la superposition de deux phénomènes :

- la dilatation thermique qui suit une loi quasi linéaire.
- un gonflement dont la nature dépend de la méthode de préparation de l'alliage, et que nous commenterons plus loin.

Expérimentalement, on constate un gonflement assez rapide aux faibles températures jusque vers 360°C, puis à partir de celle-ci, un ralentissement du gonflement jusque vers 500°C (valeur moyenne), où il atteint un maximum ; Il diminue ensuite car à cette température le frittage commence et compense l'effet du gonflement. L'amplitude de ce dernier est de l'ordre de 1 % de la longueur de l'échantillon.

Le retrait traduit le frittage de l'échantillon, c'est à dire la diffusion intergranulaire qui a lieu au sein de l'échantillon. Il est caractérisé par la température à laquelle il commence, que nous avons appelée le seuil de frittage, (environ 500°C pour les poudres étudiées), par son amplitude exprimée en pour cent de la longueur initiale de l'échantillon, (comprise dans le cas présent entre 10 % et 25 %), et éventuellement par sa vitesse.

Le seuil de frittage correspond au maximum de gonflement : c'est la température correspondant au point où la pente de la tangente à la courbe devient négative. C'est une notion intéressante mais qui ne peut malheureusement pas être atteinte avec précision.

Nous avons appliqué l'analyse dilatométrique à une vingtaine d'échantillons de teneur différente, préparés avec soin selon la méthode décrite plus haut. Pour chacun d'eux nous avons mesuré le retrait total, le seuil de frittage tel qu'il a été défini, et le gonflement maximum corrigé de l'effet

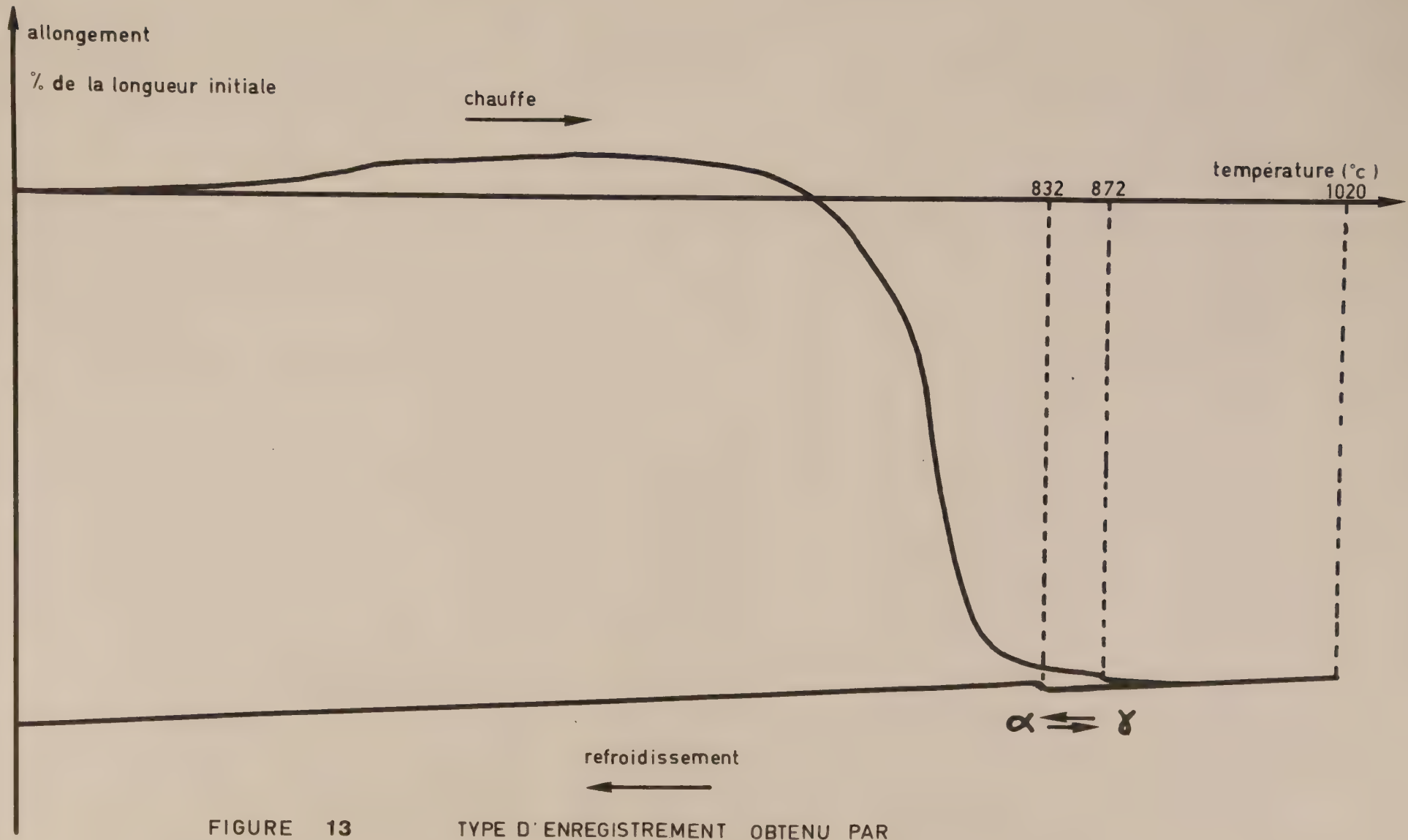


FIGURE 13 TYPE D'ENREGISTREMENT OBTENU PAR ANALYSE DILATOMETRIQUE (ICI : $Fe_{0,91}Cr_{0,09}$)

de dilatation. Les résultats, consignés sur le tableau IX ci-après et visualisés sur les figures 14, 15 et 17, nous conduisent à des remarques importantes :

- le retrait (figure 14)

On constate que le retrait varie comme la teneur en chrome. Voisin de 12 % pour le fer pur, il atteint une valeur plus importante pour le chrome pur (environ 25 %) et évolue de façon continue entre ces deux valeurs extrêmes. Cette variation est à rapprocher de celle qui a été observée pour les surfaces spécifiques de ces alliages pulvérulents. On constate ainsi une évolution cohérente des deux paramètres, fait déjà observé pour d'autres poudres d'alliage (32).

- le seuil de frittage (figure 15)

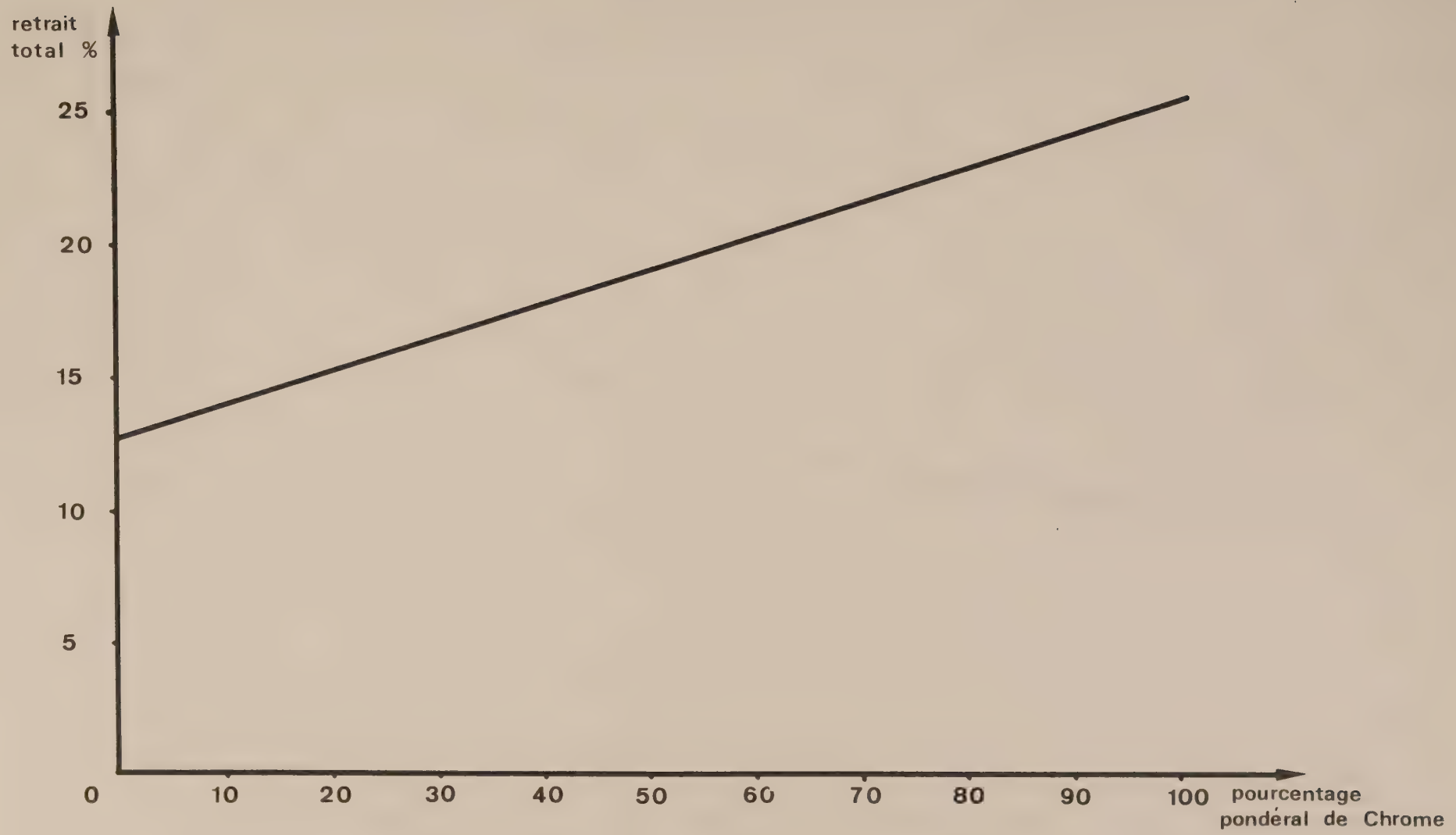
Comparativement à celui caractérisant d'autres poudres métalliques finement dispersées (32) (33), il est élevé, surtout pour le fer : 490°C environ. Pour le chrome, le seuil de frittage est situé à 340°C. En ce qui concerne les alliages, il évolue de façon continue entre ces deux valeurs extrêmes en fonction de la teneur en chrome, la variation étant moins intense à partir de 60 % de chrome.

Or les coefficients de diffusion du fer α et du chrome varient de façon comparable et, pour une même température, le coefficient de diffusion du fer α est supérieur à celui du chrome (voir figure 16). En d'autres termes, si la diffusion pouvait avoir lieu librement, on s'attendrait à ce qu'elle soit plus rapide et plus facile pour les alliages riches en fer que pour les alliages riches en chrome ; c'est à dire à ce que le seuil de frittage soit plus bas pour les riches en fer et à ce que le retrait soit terminé à plus basse température que pour les alliages riches en chrome.

L'expérience montre le contraire : la valeur du seuil de retrait diminue quand la teneur en chrome augmente et il n'y a pas de différence notable entre les températures de fin de retrait. Ceci, associé au fait que la valeur du seuil de frittage est élevée, montre que la diffusion spontanée est inhibée, d'autant plus que la teneur en fer est grande.

TABLEAU IX

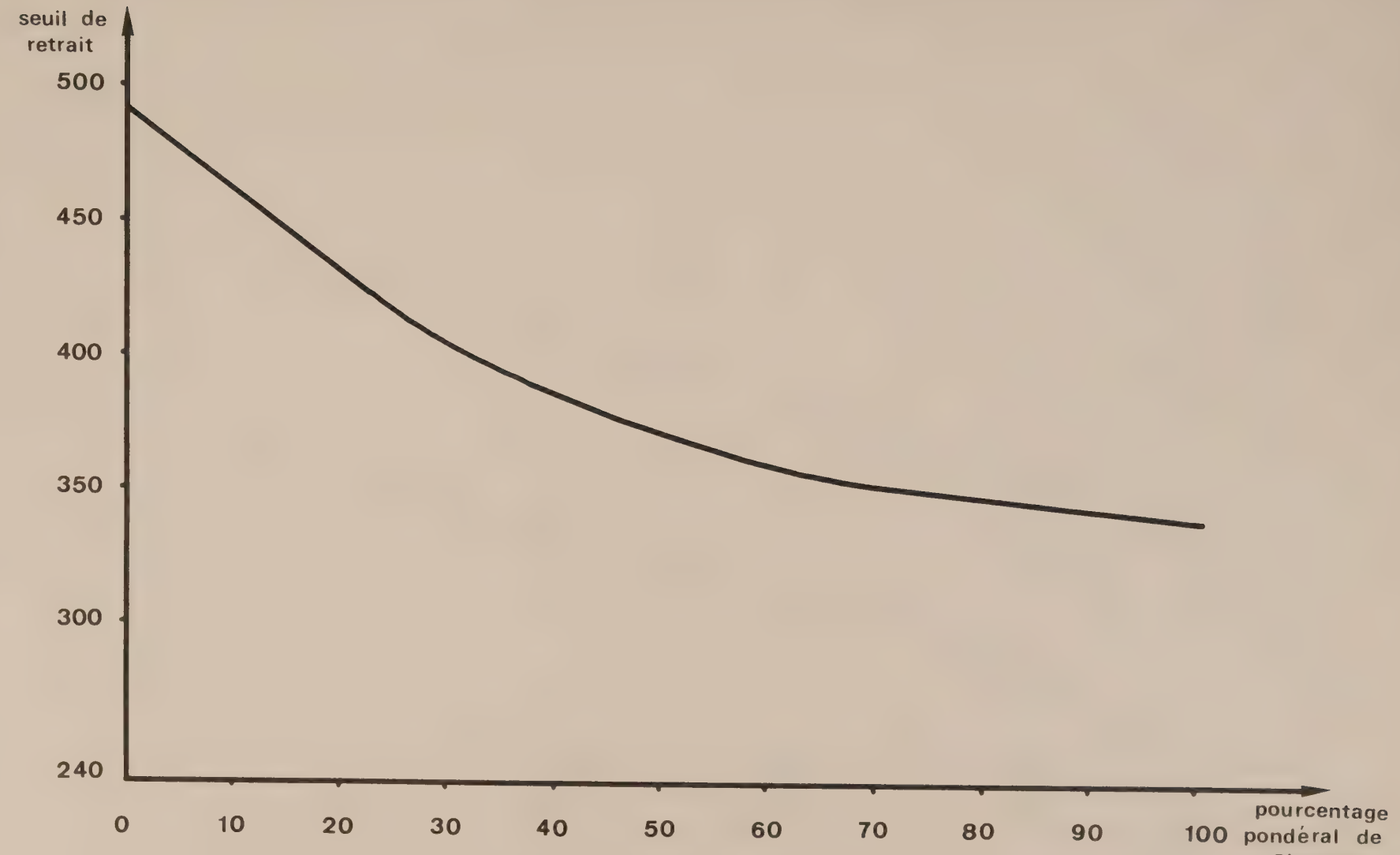
Composition pondérale	Retrait total (%)	Seuil de retrait (°c)	Gonflement maximum (%)
$Fe_{0,972}$ $Cr_{0,028}$	12,2	495	0,45
$Fe_{0,952}$ $Cr_{0,048}$	13,6	422	0,62
$Fe_{0,911}$ $Cr_{0,089}$	14,2	500	0,34
$Fe_{0,887}$ $Cr_{0,113}$	14,7	indéterminé	0
$Fe_{0,877}$ $Cr_{0,123}$	11,4	428	0,14
$Fe_{0,840}$ $Cr_{0,160}$	13,2	450	0
$Fe_{0,741}$ $Cr_{0,259}$	13,7	415	0,10
$Fe_{0,665}$ $Cr_{0,335}$	13,2	400	0
$Fe_{0,608}$ $Cr_{0,392}$	19,7	indéterminé	0,11
$Fe_{0,570}$ $Cr_{0,430}$	19,1	indéterminé	0
$Fe_{0,526}$ $Cr_{0,474}$	17,5	370	0
$Fe_{0,518}$ $Cr_{0,482}$	18,0	indéterminé	0
$Fe_{0,505}$ $Cr_{0,495}$	16,3	indéterminé	0
$Fe_{0,390}$ $Cr_{0,610}$	19,2	355	0
$Fe_{0,322}$ $Cr_{0,678}$	19,2	360	0
$Fe_{0,300}$ $Cr_{0,700}$	22,9	365	0
$Fe_{0,246}$ $Cr_{0,754}$	22,5	indéterminé	0
$Fe_{0,20}$ $Cr_{0,80}$	22,2	340	0
$Fe_{0,156}$ $Cr_{0,844}$	22,6	300	0
$Fe_{0,100}$ $Cr_{0,900}$	24,7	indéterminé	0
$Fe_{0,043}$ $Cr_{0,957}$	21,8	indéterminé	0
$Fe_{0,000}$ $Cr_{1,000}$	24,8	400	0



VALEUR DU RETRAIT TOTAL EN FONCTION

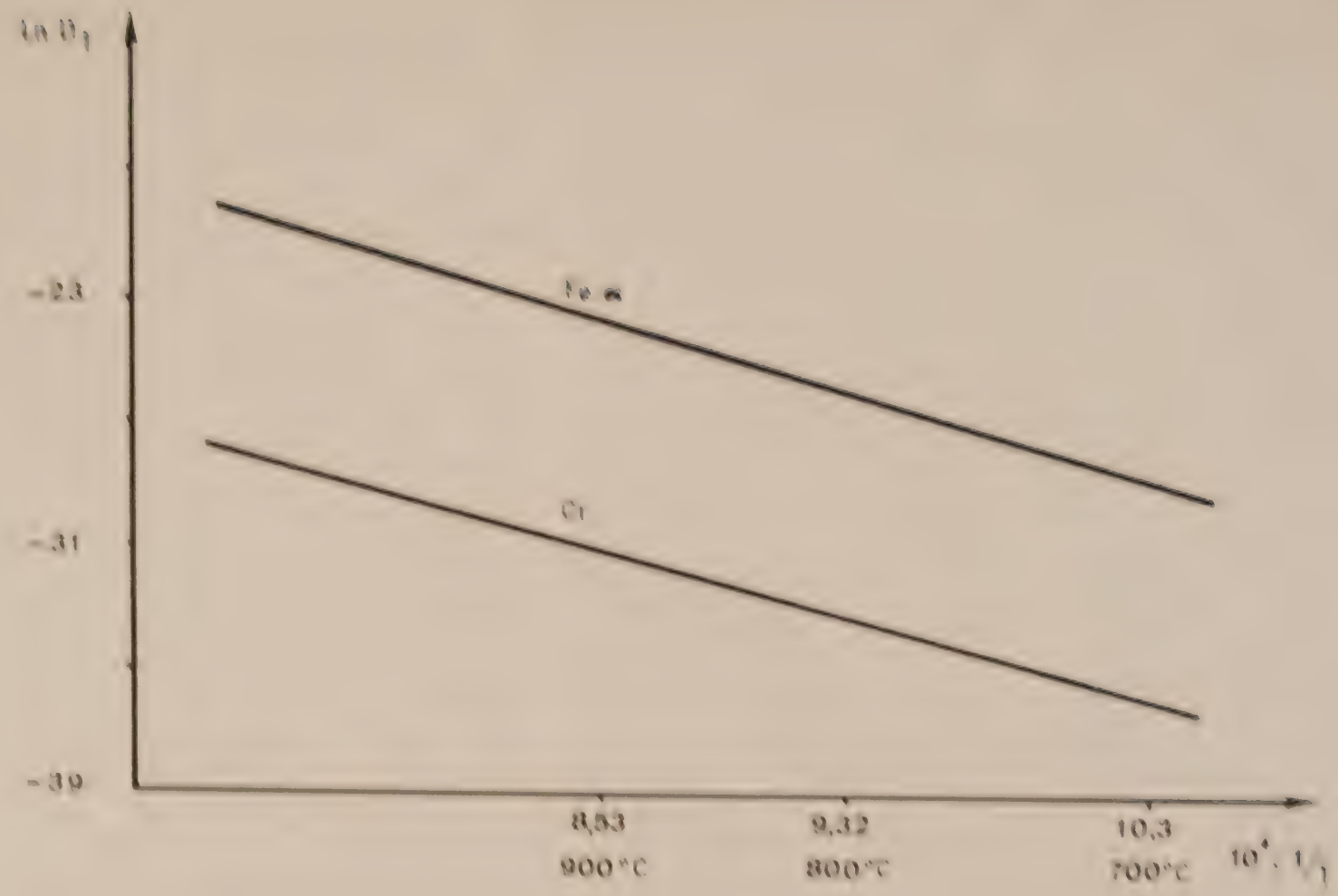
DE LA TENEUR EN CHROME

FIGURE **14**



VALEUR DU SEUIL DE RETRAIT EN FONCTION DE LA TENEUR EN CHROME

FIGURE 15



$$\ln D_T = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}$$

FIGURE 16

- le gonflement (figure 17)

Seule sera considérée la valeur du gonflement corrigé de l'effet de la dilatation thermique. On constate qu'il n'y a un gonflement que pour les alliages contenant de 0 à 50 % de fer, la valeur de celui-ci décroissant exponentiellement en fonction de la teneur en chrome.

L'examen de la fig. 13 met également en évidence, dans la zone du gonflement, une discontinuité de la courbe dilatométrique qui se traduit par un changement de pente vers 360°C.

Pour essayer d'expliquer ce phénomène, une étude par analyse thermique différentielle a été effectuée sur des alliages de teneur très différente. La température croissant linéairement en fonction du temps nous avons observé à chaque expérience et quelle que soit la concentration en chrome un pic de faible intensité, endothermique, situé entre 350 et 370°C. Lors du refroidissement on observe pour la même température un pic moins intense, exothermique. Si nous analysons une deuxième fois le même échantillon, le même phénomène a lieu avec moins d'intensité lors de la chauffe, mais il est devenu imperceptible lors du refroidissement. Rappelons enfin que, à la pression atmosphérique, la température d'ébullition du mercure est de 357°C.

Il y a donc du mercure retenu dans l'alliage ou le fer et probablement réparti préférentiellement aux joints de grains. Avant d'atteindre 357°C environ, la pression de vapeur saturante du mercure relativement élevée, augmentant avec la température, introduit de fortes tensions dans le métal. Elles tendent à le déformer et se traduisent en analyse dilatométrique par le gonflement. A partir de 357°C, le mercure commense à se vaporiser et, par diffusion aux joints de grains, se dissipe progressivement dans l'atmosphère, diminuant ainsi les contraintes s'exerçant sur le métal. Le mercure présent dans celui-ci joue donc le rôle d'inhibiteur du frittage.

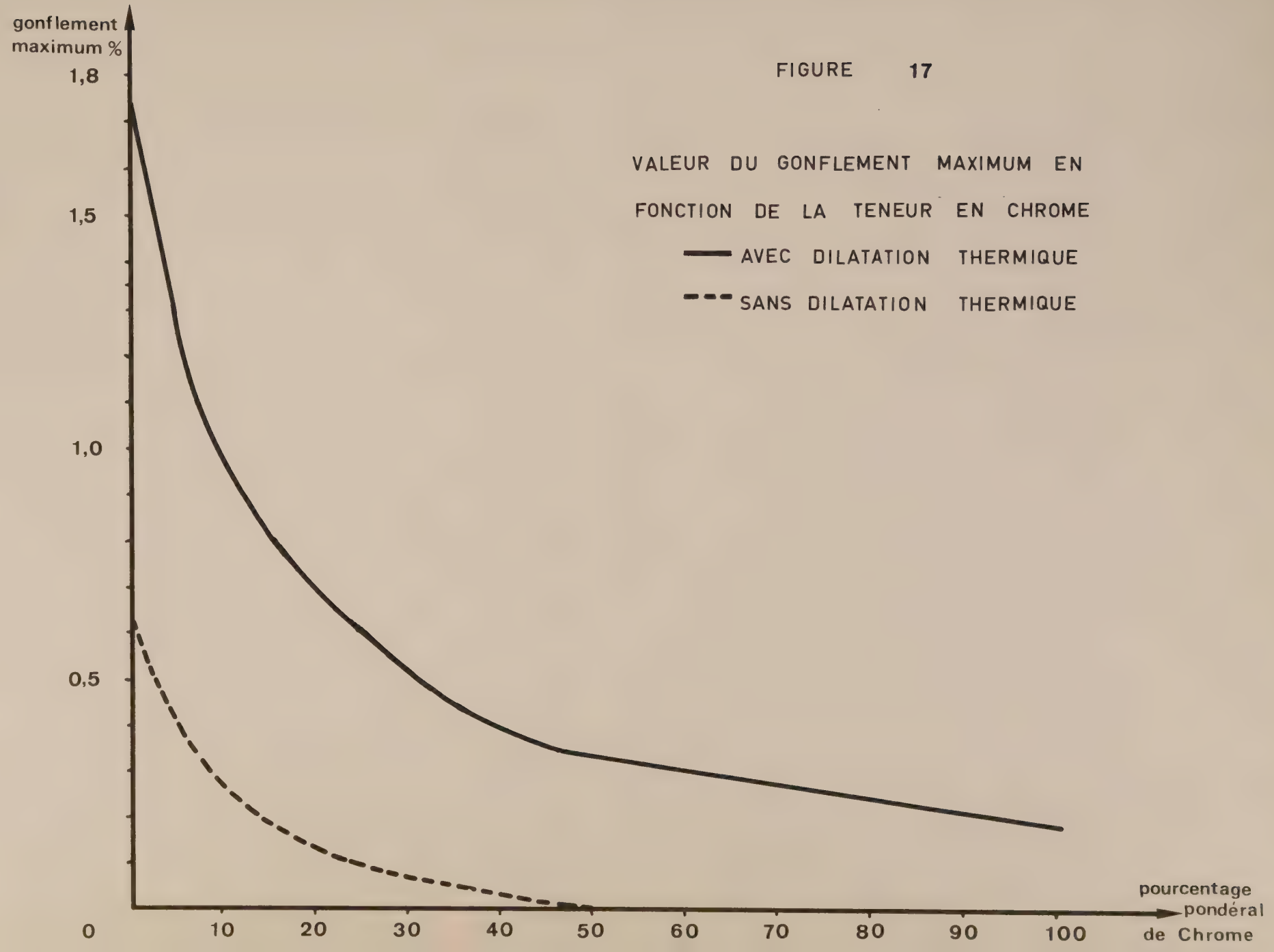
A l'appui de cette interprétation, rappelons que l'analyse au microscope électronique avait révélé une différence de morphologie entre les grains d'alliages riches en fer et ceux d'alliages riches en chrome. (fig. 12). Les premiers étaient en effet plus massifs, moins poreux. Corrélativement leur surface spécifique était nettement plus faible. Ils sont donc plus

FIGURE 17

VALEUR DU GONFLEMENT MAXIMUM EN FONCTION DE LA TENEUR EN CHROME

— AVEC DILATATION THERMIQUE

- - - SANS DILATATION THERMIQUE



"encombrés", ceci étant dû vraisemblablement à une destruction partielle des pores. Pour ces alliages riches en fer, il faut une énergie plus importante pour extraire le mercure et il faut en extraire une quantité plus grande que pour les alliages riches en chrome afin de permettre la diffusion intergranulaire. En effet lorsque la teneur en chrome est comprise entre 60 % et 100 %, la diffusion commence vers 350°C ; c'est à dire que le mercure libère pratiquement les joints de grain sans requérir une énergie supérieure à celle qui est nécessaire pour faire passer Hg de l'état liquide à l'état vapeur (nous y reviendrons plus loin, cf. "Conclusion"). Pour confirmer, si besoin était, cette interprétation, nous avons analysé un échantillon d'alliage 50/50 par thermogravimétrie au moyen d'une thermobalance de type Mac Bain. Une perte de masse accompagnée d'un dépôt de mercure qui se condense sur les parois froides du tube laboratoire, est observée à une température correspondant à celle du seuil de frittage (cf. fig.15). La quantité de mercure ainsi dissipé correspond à 1,3 % du poids initial de l'échantillon.

La dilatométrie fut pour nous de grand intérêt car elle nous a permis d'établir une relation entre les résultats de chacune des méthodes d'investigation mises en oeuvre, ceci en vue de comprendre et d'interpréter les phénomènes mis en jeu.

VII - CONCLUSION

Des études antérieures effectuées au laboratoire ainsi que d'autres relatées dans la bibliographie montrent la difficulté d'obtenir des poudres d'alliages fer-chrome par réduction de composés doubles de ces deux métaux. Deux causes interviennent :

- Si un élément tel que l'oxygène figure dans la formule chimique du composé initial, la réduction de celui-ci ne peut avoir lieu qu'à une température égale ou supérieure à celle du seuil de frittage du chrome ;

- la différence des propriétés chimiques des deux métaux provoque, au cours de la réaction, une ségrégation qui rend inopérante la présence simultanée des deux sortes d'atomes métalliques dans le composé initial.

Devant la nécessité de faire appel à d'autres méthodes d'élaboration, nous avons choisi d'utiliser la dispersion des deux métaux dans le mercure, celle-ci résultant d'une électrolyse. L'étude électrochimique du système, en particulier des réactions aux électrodes, conduit à prendre comme électrolyte une solution de sulfate ferreux et de sulfate chromique. Le p_H et la conductibilité électrique évoluent favorablement par suite du remplacement des ions ferreux et des ions chromiques par des ions H_3O^+, l'électrolyse, qui ne risque pas alors d'être perturbée, est maintenue jusqu'à épuisement des ions métalliques dont les proportions initiales sont égales à la teneur prévue pour l'alliage. La cathode est en mercure. Celui-ci est ensuite éliminé par distillation sous vide à 300°C du pseudo-amalgame de fer et de chrome qui s'est formé et qui est essentiellement constitué de fer et de chrome dispersés dans le mercure probablement sous forme de fines particules dont la structure cristalline est mal organisée. Elles sont mouillées par le mercure, ce phénomène cesse dès qu'une oxydation a lieu. En présence d'air, celle-ci est très rapide pour le chrome, plus lente pour le fer et donne naissance aux oxydes : Cr_2O_3 et Fe_2O_3 qui migrent à la surface. Il est donc nécessaire que la distillation, comme toute autre manipulation, soit conduite sous vide en l'absence rigoureuse d'oxygène et de vapeur d'eau.

Contrairement aux indications données par la bibliographie, il est possible d'obtenir l'alliage fer-chrome par distillation du pseudo-amalgame bien que les deux métaux constitutifs soient pratiquement insolubles dans le mercure. L'alliage est bien défini lorsque, à la fin de l'électrolyse, la teneur pondérale en Fe + Cr du pseudo-amalgame est inférieure à 1 %.

Plusieurs techniques ont été mises en oeuvre pour caractériser les alliages obtenus et déterminer l'évolution de leurs propriétés en fonction de leur composition. L'utilisation de la radiocristallographie étant malaisée par suite de la faible différence qui sépare les paramètres de maille du fer et du chrome, (respectivement 2,8664 et 2,8787 Å, réseau cubique centré), les résultats ont été jumelés avec ceux de la détermination des points de Curie. La structure cristalline des alliages obtenus à 300°C correspond essentiellement aux alliages Fe - Cr de type α

La mesure de la surface spécifique montre que celle-ci croît en même temps que la teneur en chrome et passe de 2 m^2/g pour le fer à 6 m^2/g pour le chrome. L'observation de la poudre au microscope à balayage confirme ce fait. Le diamètre moyen des grains égal à 15 µm pour le fer, s'abaisse à 7 µm pour le chrome, de plus leur texture, nettement plus spongieuse, comporte des pores de diamètre plus petit (0,05 µm au lieu de 0,2 µm).

L'analyse dilatométrique d'un parallélépipède obtenu par compression de la poudre métallique sous 5 T/cm^2 met en évidence, après chauffage à 1020°C, un retrait important ; il croît de 12 à 25 % lorsque la teneur en chrome s'élève de 0 à 100 %. Comme cela a déjà été remarqué pour d'autres poudres métalliques finement dispersées, la surface spécifique et l'amplitude du retrait évoluent parallèlement.

La température marquant le seuil de frittage varie de façon contraire à ce qu'il est normal d'attendre, étant données les valeurs des coefficients de diffusion. De l'ordre de 480°C pour le fer, elle s'abaisse en effet lorsque la teneur en chrome croît et atteint 340°C pour ce métal. Cette anomalie est consécutive à une rétention de mercure (1,3 % pour un alliage dont la teneur pondérale est égale à 50 %) qui se manifeste essentiellement pour les alliages riches en fer. Elle se traduit sur les dilatogrammes par un gonflement dont l'amplitude décroît de 0,6 % à 0 lorsque la teneur pondérale

en fer passe de 100 à 50 %. Par suite des tensions internes mises en jeu lors de son élimination, le mercure retenu par ces alliages retarde le frittage qui ne peut avoir lieu que dans une zone de températures plus élevées que celle à l'intérieur de laquelle il devrait normalement avoir lieu. Mais, même dans ces conditions, le mercure n'est pas éliminé en totalité des alliages riches en fer et provoque, après densification à 1000°C la fragilisation du barreau.

Il ressort de cette étude que :

- la rétention de mercure exerce une influence sur la granulométrie et la surface spécifique par suite de l'agrégation des grains et de l'obstruction des pores ;

- les particules de fer et de chrome en suspension dans le mercure sont mouillées par celui-ci et l'énergie à fournir pour l'éliminer est d'autant plus grande que la teneur en fer est plus élevée. Comme la formation d'amalgame de fer n'est pas signalée dans la littérature, nous émettons l'hypothèse qu'il s'agit de phénomènes interfaciaux : adsorption physique du mercure sur le chrome et chimisorption sur le fer. Le fait que ces métaux, et le fer en particulier, soient mouillés par le mercure nécessite certainement une surface métallique propre c'est à dire exempte d'oxyde mais aussi de gaz adsorbés et peut-être également certaines circonstances que l'électrolyse permet de réunir lors de la décharge directe des ions à la surface du mercure. Ainsi ce métal ne joue pas seulement le rôle de milieu dispersif de densité élevée permettant une répartition statistiquement homogène des entités métalliques au niveau de l'interface mercure-électrolyte, il est d'autre part fortement lié à une partie des atomes de fer. C'est pour cette raison que ce mode d'élaboration présente peu d'intérêt pour les poudres de fer et les alliages riches en fer. Par contre, il donne satisfaction pour le chrome et les alliages riches en chrome. Il faut remarquer qu'un second traitement thermique effectué à nouveau à 300°C sous vide mais après broyage poussé de la poudre obtenue et ne concernant que de petites quantités, permettrait d'améliorer la qualité des alliages riches en fer en éliminant encore du mercure.

Il serait intéressant de compléter cette étude par celle du pseudo-amalgame et des interactions mercure-métal. Elle ouvrirait certainement des voies nouvelles à la chimie du mercure, encore mal connue en dehors du domaine des alcalins et des alcalino-terreux.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. JANGG ; Metallwissenschaft und Technik, (1959) Heft 5, p. 407-411
2. G. JANGG ; Metall. Teil 1, (1965) Heft 5, p. 442-449
3. Procédé d'extraction de métaux à partir de leurs amalgames. Brevet autrichien n° 196134 du 25 février 1958
4. Procédé de fabrication d'alliages binaires. Brevet autrichien n° 194143 du 17 décembre 1957.
5. F. LIHL, P. JENITSCHEK ; Zeitschrift für Elektrochemie, (1954) 58, p. 431-437
6. Procédé de fabrication d'alliages à partir d'amalgames. Brevet autrichien, Patentschrift n° 199376 du 25 août 1958.
7. A. MAYER et E. VOGT ; Z. Naturf. (1952) 7 a, p. 334
8. H. HOHN ; Ost. Chem. Ztg., (1948) 49, p. 15, 60, 102
9. G. JANGG, E. FITZER, O. ADLHART et H. HOHN ; Z. Metallk. (1958) 49, p. 557
10. G. JANGG ; Planseeber. f. Pulvermet., (1961) 9, p. 138
11. G. JANGG ; Powder Metallurgy, (1964) 9, p. 241
12. G. JANGG ; Metall. (1962) 16, p. 639
13. P. ETTMAYER et G. JANGG ; Monatsch. f. Chem., (1961) 92, p. 832
14. F. LIHL, P. ETTMAYER et A. KUTZELNIGG ; Z. Metallk., (1962) 53, p. 715
15. G. KORTÜM ; Lehrbuch d. Elektrochemie, Verlag chem. Weinheim 1957
16. H. HOHN ; Berg. U. Hüttenmänn, Mh. (1955) 100, p. 27
17. H. HOHN, E. FITZER, H. CHIZZOLA et NEDWED ; Z. anorg. Chem. (1954) 275, p. 32
18. G. JANGG ; Z. anorg. Chem. (1961) 311, p. 186
19. F. LIHL et H. KIRNBAUER ; Z. Metallk., (1957) 48, p. 9
20. TAMMANN et HINÜBER ; Z. anorg. Chem., (1927) 160, p. 257
21. DE WET et HAUL ; Z. anorg. Chem. (1954) 277, p. 96
22. O. BOLGIU, V. TRITA et M. DUMITRESCU ; Rev. Roum. Sc. Tech. - Métallurgie, (1964) 9, n°2, p. 131-147

23. M.H. FORESTIER ; Annales de Chimie et de Physique, (1928) 10, n° 9, p. 316

24. M. POURBAIX ; Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Paris (1963), p. 597

25.. M. POURBAIX ; Atlas d'équilibres électroch. à 25°C, Paris (1963) p. 269 et 311

26. R. BRÄNNLAND, J. LEFFLER et I. FÄLDT, Svensk. Kern. Tidskr. (1956) 68, p. 380

27. J. ROBERT ; Rev. Gle de l'électricité, (1965) 74, p. 317

28. A. BARRUE, J.F. RIALLAND ; J. of Electrochemical. Soc. (1975) 122, p. 918

29. L. HOLLAN, P. LECOCQ, A. MICHEL ; C.R. Acad. Sci. Fr. (1964) 258, p. 3309

30. G. JANGG et H. KIRCHMAYR ; Z. f. Chemie (1963) 3, P. 17 à 56

31. J.L. DOREMIEUX, A. GIRAUD, C. HAUT, J.C. LE GAL, F. NICOLAS, P. DUGLEUX ; Quatrième symposium européen de métallurgie des poudres, Grenoble, Mai 1975

32. C. HAUT ; Mémoire C.N.A.M. - Paris 1974

33. J.L. DOREMIEUX, P. DUGLEUX, G. CIZERON ; Silicates Industriels (1972) 37, p. 125-35.